

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001543

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-023260
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

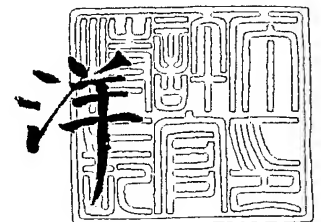
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 3 2 6 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 3 2 6 0]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PF04314062
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03C 7/34
G03D 3/08
G03B 77/00
G02B 26/10
G03C 7/00
B41J 2/435

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 副島 晋

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式
会社内
【氏名】 圓橋 敦史

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076439
【弁理士】
【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016458
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800119

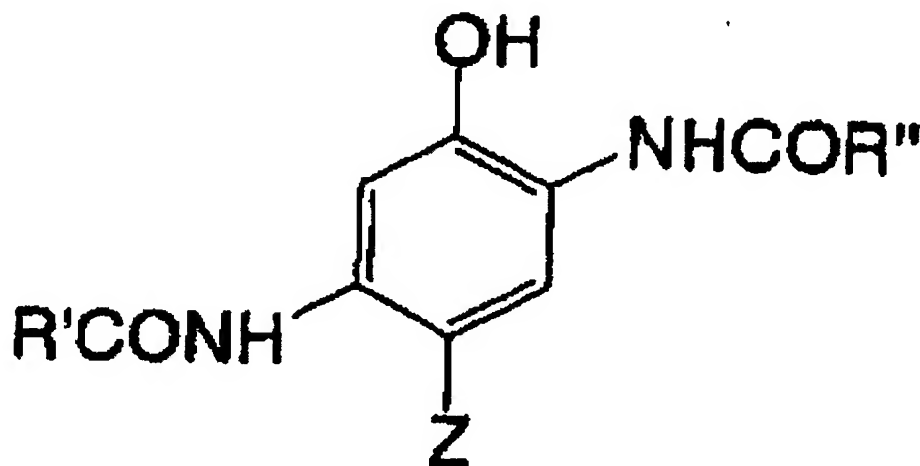
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体上にイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対しシート状の裁断と、像様露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、該現像処理の工程における搬送速度が 42.0 mm/秒 以上 100 mm/秒 以下であり、かつ該リンス工程における槽がシート状の該感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなる槽であり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が該赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (I A) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有していることを特徴とするカラー画像形成方法。

【化 1】

一般式 (I A)



(一般式 (I A) 中、 R' および R'' は各々独立に置換基を表し、 Z は水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱可能な基を表す。)

【請求項 2】

前記像様露光が、1 画素当たりの露光時間が 1×10^{-3} 秒より短い時間の走査露光方式で行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 3】

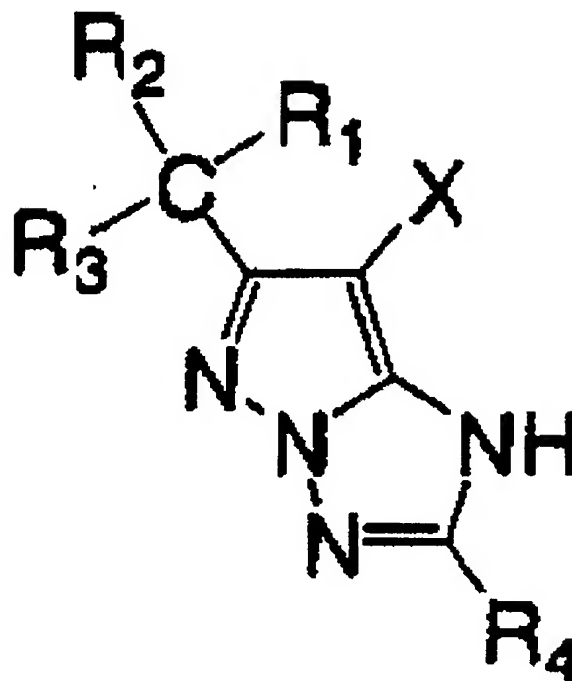
前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が 0.50 g/m^2 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 4】

前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-II) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【化 2】

一般式 (M-II)



(一般式 (M-II) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 X は水素原子又は芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

【請求項 5】

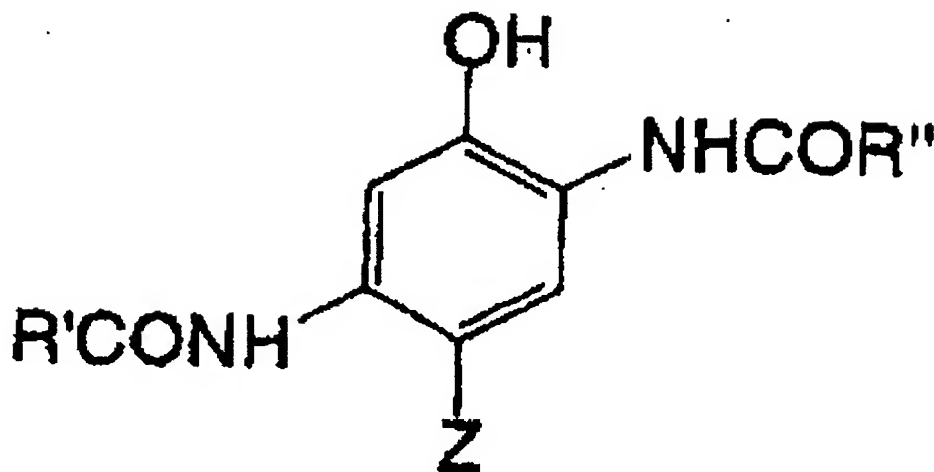
前記リンス工程の処理時間が 5 秒以上 25 秒以下であり、かつ該リンス工程の温度が 40℃以上 50℃以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 6】

像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって 42.0 mm/秒以上 100 mm/秒以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、漂白定着工程、および、シート状の感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなる槽を使用するリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該シアン色素形成カプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (IA) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化3】

一般式 (I A)



(一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱可能な基を表す。)

【請求項 7】

1 画素当たりの露光時間が 1×10^{-3} 秒より短い時間の走査露光方式によって像様露光が行なわれる感光材料であることを特徴とする請求項 6 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 8】

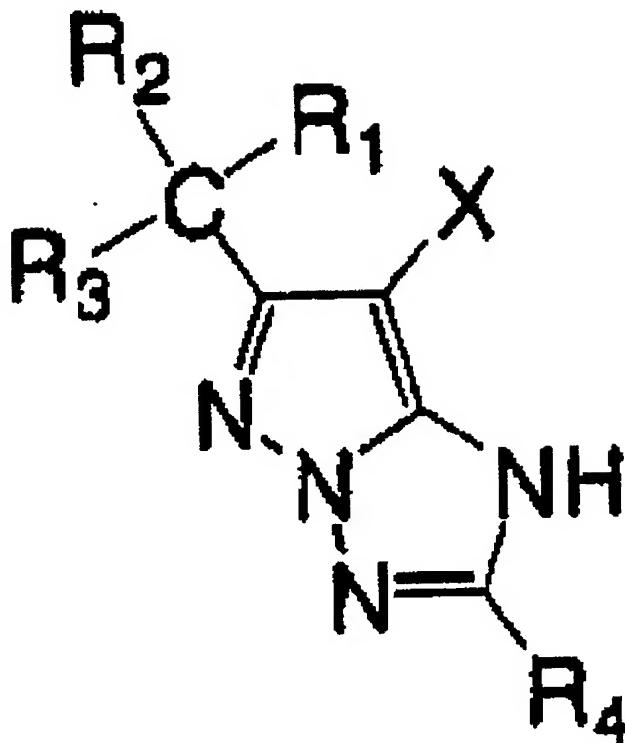
総塗設銀量が 0.50 g/m^2 以下であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 9】

前記緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-II) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 4】

一般式 (M-II)



(一般式 (M-II) 中、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に、水素原子または置換基を表わす。Xは水素原子又は芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

【請求項 10】

前記リンス工程の処理時間が5秒以上25秒以下であり、かつ該リンス工程の温度が40℃以上50℃以下であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関するものであり、詳しくは高速搬送処理に適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法に関する。特にリンス工程がシート状の感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなるリンス浴を高速で搬送処理したときの白地の経時安定性及びレチキュレーションを抑制するハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、写真処理サービス業界においては、デジタル撮影情報をプリントするためのユーザーへのサービス向上の一環として、また生産性向上の手段として迅速に処理できる高画質な写真感光材料が望まれている。この要望に応えるために、現在は高塩化銀乳剤を含有する写真感光材料（以後「高塩化銀プリント材料」とも呼ぶ）をレーザー露光し発色現像処理することが通常行われている（例えば富士写真フイルム（株）製フロンティア330シリーズ（商品名）でCP-48Sシリーズケミカル（商品名）を用いて現像処理する）。高塩化銀プリント材料及び現像処理技術の進歩により、1枚仕上げるためのDry-to-Dryで3分から5分程度にまで短縮したが、他のカラー画像作製方式（例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジェット方式）の画像作製の迅速性と比べれば、この高塩化銀プリント材料の迅速現像処理システムでも、未だ満足のいく迅速性とは言い難く、高塩化銀カラープリント材料の現像開始から乾燥終了までの全工程の処理時間の短縮が望まれている。一方、他方式に対して高塩化銀プリントの利点として、高生産性と品質安定性が挙げられる。高品質を保持しながらDry-to-Dry時間を短縮できれば、尚一層の生産性向上を図ることが可能となり、収益が悪化しつつあるミニラボプリント店の利益向上にも繋がっていくことになる。

【0003】

そのために、当業界では連続処理安定性の向上手段の様々な検討および努力が図られてきた。生産性を上げ迅速処理を可能にするためには、（１）（より早く発色・脱銀・水洗可能な）迅速処理適性を有する高塩化銀プリント材料の開発、（２）迅速化のために処理速度を上げた際に、ムラやスジを生じることなく白地から高濃度まで隔々まで均一にかつ安定に高画質プリントを作成できるミニラボの開発、（３）連続処理を行っても沈殿物や析出物を生じることのない高活性化した処理液の開発が必須となる。特に（１）の高塩化銀プリント材料の開発による迅速化寄与率は高く、鋭意検討が続けられている。

【0004】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族第一級アミン発色現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン等の色素ができ、画像が形成されることはよく知られている。この写真方式においては、減色法が用いられており、イエロー、マゼンタ、シアン色素によって色画像が形成される。これらのうち、シアン色素画像を形成するためには、従来、フェノール、又はナフトール系カプラーが用いられている。しかしながら、これらのカプラーから形成される色素は、イエローからマゼンタの領域において好ましくない吸収を持っているために、色再現性を悪化させる問題を有しており、これを解決することが切に望まれている。この問題を解決する手段として、特定の構造のヘテロ環化合物（例えば特許文献1～3等）が提案されている。しかしながら、これらのカプラーは、カップリング活性が低かったり、色素の堅牢性が悪い等の致命的欠点を有している。これらの問題を克服したカプラーとして、特許文献4や特許文献5に記載のピロロトリアゾールカプラーが提案されている。これらのカプラーは、色相、カップリング活性と言う点で優れている。しかしながら生成色素画像の堅牢性は必ずし

も充分ではなく、特に光堅牢性が従来のカプラーより劣っており改良が望まれていた。さらに pK_a が低いことでカップリング活性を上げると、迅速処理を行って水洗が不十分で現像主薬がプリントに残存した場合、プリントを長期保存した際、空気酸化により現像主薬酸化体に変化し解離したカプラーとカップリング反応を起こし色素化し、ステインを生じてしまう場合がある。さらに、マゼンタ色素やシアン色素は視感度が高く、僅かなステインであっても白地の悪化に大きく影響してしまうことになる。

【0005】

近年、写真処理サービス業界においては、カラーネガ、リバーサル感光材料ならびにデジタルカメラ等からカラープリントを得るためのカラープリントシステムが、プリント現像処理を専門に行うラボ（現像所）ばかりでなく写真店等で広く普及してきている。このカラープリントシステムの露光方法は、カラーネガ等のフィルムの投影光をカラーペーパーに入射して感光材料を面露光する、いわゆる直接（アナログ）露光方式が主流であったが、デジタルカメラからカラープリントを得ることのできるデジタル露光を利用する焼付装置、すなわちフィルムに記録された画像を光電的に読み取り、その情報をデジタル信号化し画像処理を施した後に、この画像データに応じて変調した記録光によって走査露光して画像を記録するデジタル露光方式が実用化され、広く普及されつつある。

【0006】

これらのデジタル露光方式のカラープリントシステムにおいては、感光材料はロール状に巻かれており、マガジンと呼ばれる取りだしスリット付きロール収納容器に装填され、ロール状感光材料は、使用に際してスリットから引き出されて搬送される。従来、感光材料は搬送途中で切断されることなくロール形態で露光及び現像処理が行われ、乾燥後に所望の長さで切断されて1枚のプリントを得るいわゆるロール搬送方式によりカラープリントが作製される方式であった。この方式では、プリント1枚ごとの境界を明示するためのコマ情報を形成する必要がある、その部分が無駄になってしまう。

【0007】

このため、最近では感光材料を予めプリントサイズに切断してシート状とした後に露光および現像処理が行われるシート搬送方式を採用したカラープリントシステムが実用化され始めている。この搬送方式においては、シート状に切断された感光材料は、搬送ローラー対、およびベルトコンベアによる搬送方法の両方式を採用することにより走査露光ムラのない搬送が行なわれ、その後現像処理される。現像処理工程ではシート状の感光材料が搬送ローラー対により搬送される。このようなカラープリントシステムに望まれることとしては時間あたりのプリント出力数が多く、またこのような生産性の高いシステムが比較的コンパクトな装置で実現できることが好ましい。このため現像処理工程の搬送速度は従来と比較して高速化したシステムに代わりつつある。

【0008】

しかし、このような搬送速度の高速化は、カラー感光材料すなわちカラーペーパーに対しては、一層の高照度露光適性と、現像処理安定性及び迅速処理性が求められる。この要請に対しては、例えばハロゲン化銀乳剤の相反則特性の改良、カプラーの現像主薬酸化体と効率的なカップリング反応により発色するためのカプラーおよびカプラー分散物の改良、これらを含む感光材料全体の設計に及ぶ改良などが当業界で検討されてきた。しかしながら、上記カラー現像処理システムに求められる生産性や取り扱い性のさらなる向上のためには、上記改良努力にもかかわらず、なお感光材料および現像処理システム面のさらなる改善が望まれている。

【0009】

【特許文献1】 米国特許第4, 728, 598号明細書

【特許文献2】 米国特許第4, 873, 183号明細書

【特許文献3】 欧州特許出願公開第0249453A2号明細書

【特許文献4】 米国特許第5, 256, 526号明細書

【特許文献5】 欧州特許第0545300号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明は、前述の従来技術における上記の諸問題を解決することを課題とする。すなわち本発明の目的は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料（特にカラーペーパー）の露光ならびに現像処理での取り扱い性に優れ、かつ極めて効率的な生産が可能なシート状高速搬送型の自動現像処理システムを採用し、しかもそれに伴って生じる白地経時劣化（ステイン上昇）、乾燥後の光沢性低下などの仕上がり画像の品質低下を抑止した画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供するものである。

言いかえれば、露光や現像処理での取り扱いが容易で、かつ高生産性の高速シート搬送型の自動現像処理システムと、白地経時劣化抑制、光沢性向上といった画像品質とを両立させたカラー画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

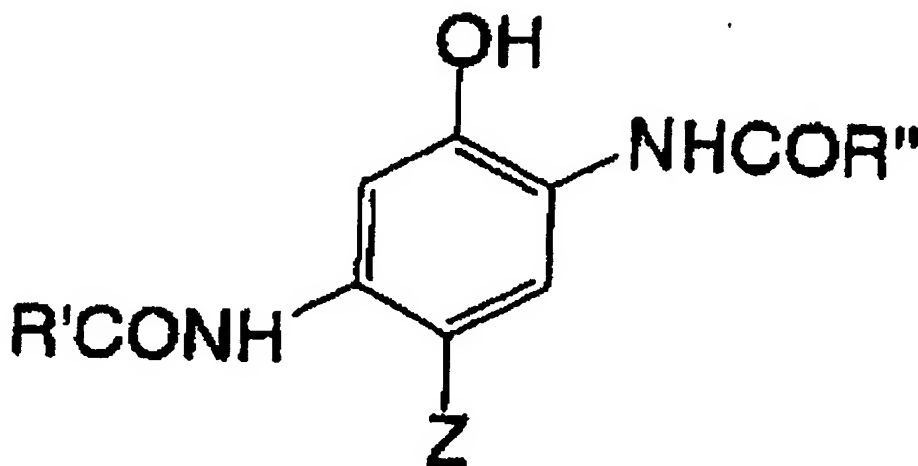
本発明者等は、鋭意研究を重ねて上記課題が以下の構成により達成されることを見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

(1) 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対しシート状の裁断と、像露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、該現像処理の工程における搬送速度が42.0mm/秒以上100mm/秒以下であり、かつ該リンス工程における槽がシート状の該感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなる槽であり、さらに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が該赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式（IA）で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0012】

【化1】

一般式（IA）



【0013】

（一般式（IA）中、R'およびR''は各々独立に置換基を表し、Zは水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱可能な基

を表す。)

(2) 前記像様露光が、1画素当たりの露光時間が 1×10^{-3} 秒より短い時間の走査露光方式で行なわれることを特徴とする(1)に記載のカラー画像形成方法。

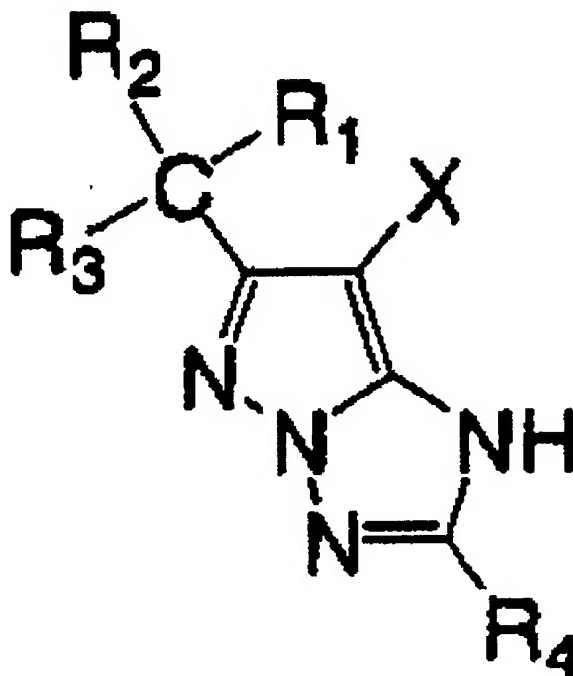
(3) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が 0.50 g/m^2 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のカラー画像形成方法。

(4) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式(M-II)で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載のカラー画像形成方法。

【0014】

【化2】

一般式 (M-II)



【0015】

(一般式(M-II)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に、水素原子または置換基を表わす。 X は水素原子又は芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

(5) 前記リンス工程の処理時間が5秒以上25秒以下であり、かつ該リンス工程の温度が 40°C 以上 50°C 以下であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項に記載のカラー画像形成方法。

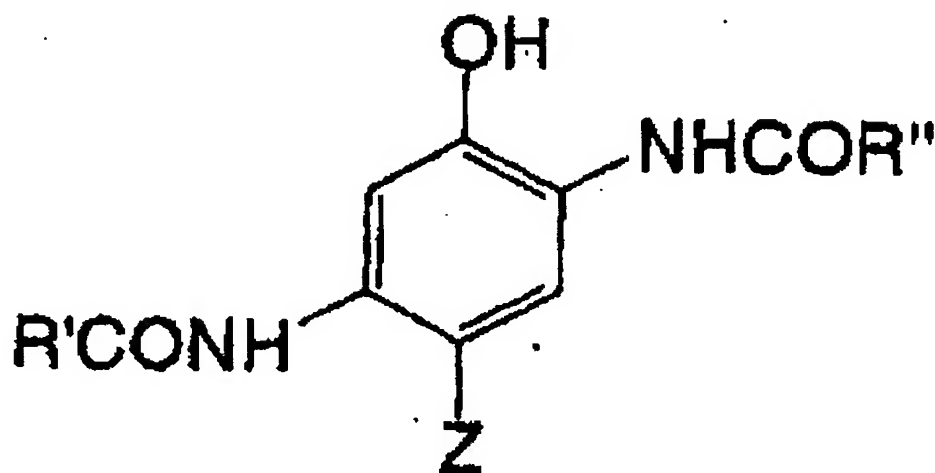
(6) 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって 42.0 mm/秒 以上 100 m/秒 以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、漂白定着工程、および、シート状の感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなる槽を使用するリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該シアン色素形成カプ

一含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I A) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】

【化3】

一般式 (I A)



【0017】

(一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱可能な基を表す。)

(7) 1 画素当たりの露光時間が 1×10^{-3} 秒より短い時間の走査露光方式によって像様露光が行なわれる感光材料であることを特徴とする (6) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

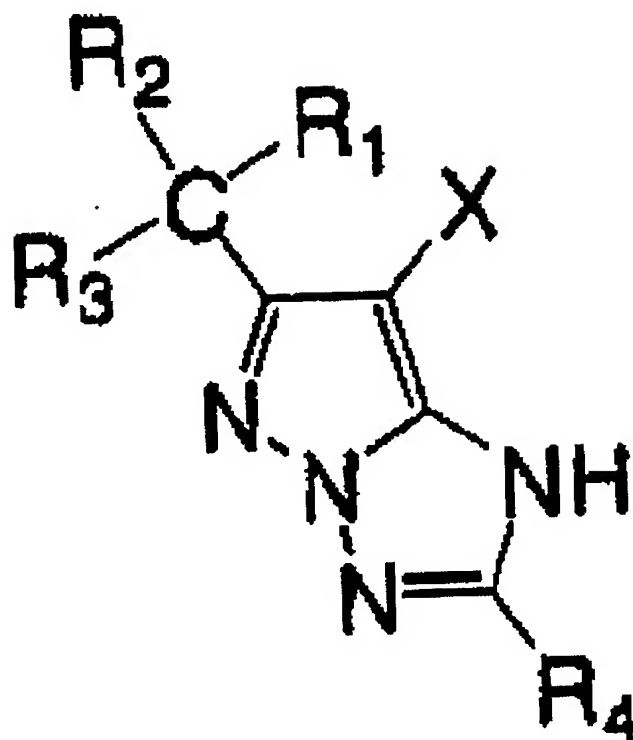
(8) 総塗設銀量が 0.50 g/m^2 以下であることを特徴とする (6) または (7) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(9) 前記緑感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に、下記一般式 (M-II) で表される化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする (6) ~ (8) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0018】

【化4】

一般式 (M-II)



【0019】

(一般式 (M-II) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に、水素原子または置換基を表す。 X は水素原子又は芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表す。)

(10) 前記リンス工程の処理時間が5秒以上25秒以下であり、かつ該リンス工程の温度が40℃以上50℃以下であることを特徴とする(6)～(9)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の効果】

【0020】

本発明のカラー画像形成方法ならびにハロゲン化銀カラー写真感光材料により、シート搬送方式での高速搬送による迅速処理が可能であり、高生産性を確保しつつ、迅速処理に伴って生じる欠陥(白地の湿熱条件下での保管で生じるステインの発生、プリント作成時の光沢性悪化などの仕上がり画像の品質低下等)を抑止することができる。

すなわち、本発明の画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料によって、露光や現像処理での取り扱いが容易で、かつ高生産性の高速シート搬送型の自動現像処理システムと、発色濃度の低下、復色不良、脱銀不良を伴わない優れた画像品質とを両立させることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に、シート状の裁断と像様露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、現像処理を施して画像を形成する。露光工程は、裁断工程の前でも後でもよく、また露光しながら裁断してもよい。本発明においては、露光工程前に裁断工程を行うのが好ましい。

【0022】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線管（CRT）やレーザービームを使用した走査露光方式にも適している。後者に置いては、画像情報に基づいて像様露光されるが、露光方式としては、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0023】

このような走査露光光源を使用する場合、感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における1画素当たりの露光時間を、画素密度を400 dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 1×10^{-3} 秒以下、より好ましくは 1×10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 1×10^{-6} 秒以下である。なお、本発明の効果は、高照度露光時に相反則不軌を生じ、シャドウ部の銀現像が起りにくい条件で、より効果を発現しやすいが、低照度露光でも同様の効果が得られる。

【0024】

半導体レーザー光源として具体的には、波長430～450 nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学（株）発表）、半導体レーザー（発振波長：約940 nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470 nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長：約1060 nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530 nmの緑色レーザー、波長約685 nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG、商品名）、波長約650 nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG、商品名）などが好ましく用いられる。

特に、発振波長430～460 nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光することが好ましく、青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

【0025】

像様露光は、ハロゲン化銀感光材料の同一感光層（乳剤層）に対し複数回行ってもよく、その場合は少なくとも2回以上行うことが好ましい。特に好ましくは露光時間が 1×10^{-4} ～ 1×10^{-8} 秒であり、露光時間が 1×10^{-5} ～ 1×10^{-8} 秒の場合は少なくとも8回の露光をすることが好ましい。光源としては、上述したガスレーザー、固体レーザー（LD）、LED（無機、有機）、スポットを絞ったXe光源など何でもよいが、特に固体レーザー、LEDが好ましい。光源は、各色素形成層の感色波長に分光されていることが必要であるが、このために適当なカラーフィルター（色素含有、または蒸着など）やLDまたはLEDの発振波長を選択して用いてもよい。更に、両者を組み合わせて用いてもよい。光源のスポット径は特に限定はないが、光強度の半値巾で5～250 μ mが好ましく

、特に $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。スポットの形状は、円形、楕円形、矩形の何れでも良い。1スポットの光量分布はガウス分布になっていてもよい。特に、光源は1つでもよいが複数個の光源を並べたアレーでもよい。

【0026】

像露光は、好適には走査露光にて行なわれ、光源を走査してもよいし感光材料を走査してもよい。またその両者を走査してもよい。

ここで、1回の露光時間は、以下の式で定義される。

【0027】

露光時間＝スポット径／光源の移動速度（または感光材料の移動速度）

【0028】

該スポット径とは、走査露光に使用される光源が露光時に移動する方向のスポットの径（ガウスビームの場合はピーク強度に対して、強度が13.5%以上となる幅、単位： μm ）をいう。また光源の移動速度とは、走査露光に使用される光源が単位時間当たりに移動する速度（単位： $\mu\text{m}/\text{秒}$ ）をいう。

一般に、スポット径は画素の径と同じである必要はなく、それより大きくても小さくても良い。本発明で言う露光回数とは、感光材料上の1点（画素）に対し同一感色性層に感ずる光の照射回数であり、複数回照射の場合にはその中で最大露光強度の露光に対し、1/5以上の強度の露光回数を言う。従って、1/5未満の露光や迷光、スポット間の重なりは、回数に含まない。

【0029】

なお、これらの光源を用いた走査露光方式に限らず、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される露光方式や、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式でも行うことができる。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。

【0030】

また、感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0031】

次にカラー現像処理工程について説明する。

本発明の感光材料及び画像形成方法に適用されるカラー現像処理は、少なくとも、カラー発色現像工程、漂白定着工程、リンス工程および乾燥工程を含む現像処理工程であり、通常、この工程順に処理される。なお、本発明において、リンス工程は、水洗工程または安定化工程（水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴とも称す）をも含む意味で使用する。

該カラー現像処理工程は、さらに各工程間に、リンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。漂白定着液は脱銀を行うものであり、本発明において、脱銀工程は漂白定着液による1工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。

【0032】

ここで、カラー現像時間（即ちカラー発色現像工程を行う時間）は45秒以下（好ましくは6秒～45秒）が好ましく、より好ましくは30秒以下（好ましくは6秒～30秒）、さらに好ましくは28秒以下（好ましくは6秒～28秒）、特に好ましくは25秒以下6秒以上、最も好ましくは19秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間（即ち漂白

定着工程を行う時間) は 4 5 秒以下 1 秒以上であり、好ましくは 2 8 秒以下 1 秒以上、さらに好ましくは 2 5 秒以下 6 秒以上、最も好ましくは 1 9 秒以下 6 秒以上である。上記した本発明のハロゲン化銀感光材料は、カラー発色現像工程のみでなく、漂白定着も迅速に行なわれる。また、リンス (水洗又は安定化) 時間 (即ちリンス工程を行う時間) は、2 5 秒以下 5 秒以上が好ましく、より好ましくは 2 0 秒以下 5 秒以上、さらに好ましくは 1 8 秒以下 1 2 秒以上、最も好ましくは 1 7 秒以下 1 6 秒以上である。

【0033】

なお、カラー発色現像時間とは、感光材料がカラー発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料がカラー発色現像液中に浸漬されている時間 (いわゆる液中時間) と、感光材料がカラー発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空气中を搬送されている時間 (いわゆる空中時間) との両者の合計をカラー発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次のリンス浴 (水洗又は安定浴) に入るまでの時間をいう。また、リンス (水洗又は安定化) 時間とは、感光材料がリンス液 (水洗又は安定化液) 中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間 (いわゆる液中時間) をいう。

【0034】

カラー発色現像工程、漂白定着工程の処理液温度は、一般には 3 0 ~ 4 0 °C であるが、迅速処理では、3 8 ~ 6 0 °C が好ましく、より好ましくは 4 0 ~ 5 0 °C である。リンス工程の処理液温度は、4 0 °C 以上 5 0 °C 以下が好ましく、さらに好ましくは 4 2 °C 以上 4 8 °C 以下、最も好ましくは 4 3 °C 以上 4 7 °C 以下である。

【0035】

また、リンス液量は、感光材料の特性 (例えばカプラー等使用素材による) や用途、リンス液 (水洗水) 温度、リンス液 (水洗タンク) の数 (段数)、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式におけるリンス液タンク (水洗タンク) 数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ (Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers) 第 6 4 巻、p. 2 4 8 ~ 2 5 3 (1 9 5 5 年 5 月号) に記載の方法で、求めることができる。本発明においては、多段向流方式における段数は 3 ~ 1 5 が好ましく、特に 3 ~ 1 0 が好ましい。

【0036】

多段向流方式によれば、リンス液量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、後述する防菌防黴剤を含有するリンス液が好ましい。

【0037】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の持込み量を減じる観点から現像処理 (リンス工程) を行った後すぐにスクイズローラや布などで水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平 3 - 1 5 7 6 5 0 号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0038】

前記した処理工程に使用される処理組成物の構成成分及びそれらから調製される処理液について説明する。構成成分については、特別な場合を除いて、処理組成物 (処理剤)、それから調製される処理液を区別することなく、まとめて記述し、構成成分濃度については、原則として調製した処理液中の濃度を記すこととする。

【0039】

なお、処理組成物は、使用に際して定められた比率で水などの溶媒と混合されて母液（タンク液）又は補充液が調製されるが、本明細書においては、タンク液と補充液とを区別する格別の意味がない限り、両者を併せて使用液と表現している。

【0040】

カラー発色現像処理組成物及びカラー現像液は、カラー発色現像主薬を含有する。

カラー発色現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第一級アミン発色現像主薬、とくに p-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【0041】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン
- 3) 4-アミノ-N-(β -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
- 5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
- 6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン
- 7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン
- 8) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル)アニリン
- 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
- 10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メトキシエチル)アニリン
- 11) 4-アミノ-3-メチル-N-(β -エトキシエチル)-N-エチルアニリン
- 12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル)アニリン
- 13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチル)アニリン
- 15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン
- 16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン
- 17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジんカルボキサミド

【0042】

上記 p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましい化合物は、例示化合物 5)、6)、7)、8) 及び 12) であり、その中でも化合物 5) と 8) が好ましい。また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。

処理剤中の芳香族第一級アミン発色現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液 1 L 当たり 2 ミリモル～200 ミリモル、好ましくは 6 ミリモル～100 ミリモル、より好ましくは 10 ミリモル～40 ミリモルとなるように加えられる。

【0043】

カラー発色現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。

また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）は、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

【0044】

カラー発色現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかに、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤は、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許

第3,615,503号、同第2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

【0045】

カラー発色現像剤には、例えばカラーペーパー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー発色現像液（特にカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/L 含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

【0046】

臭素イオンに関しては、カラー発色現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/L 程度、また、プリント材料の処理では、 1.0×10^{-3} モル/L 以下であることが好ましい。しかし、カラー発色現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多い。

【0047】

本発明においては、現像液の pH が $9.0 \sim 13.5$ 、補充液の pH が $9.0 \sim 13.5$ になるように添加されることが好ましく、したがって現像剤及び補充剤には、その pH 値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができる。

【0048】

処理液を調製したときに、上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0 以上の高 pH 領域での緩衝能に優れ、カラー発色現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

【0049】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

緩衝剤は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに 1 L あたり $0.01 \sim 2$ モル、好ましくは $0.1 \sim 0.5$ モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0050】

カラー発色現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサレンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS 体）、N-(2-カルボキシレートエチル)-L-アスパラギン酸、 β -アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒド

ロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1 L 当たり 0.1 g ~ 10 g 程度になるように添加する。

【0051】

本発明に係るカラー発色現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて添加することができる。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1 L あたり 0.001 ~ 0.2 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.05 モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0052】

本発明にかかわるカラー発色現像剤には、必要に応じて、前記ハロゲンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

又、カラー発色現像剤には必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1 L あたり 0.0001 ~ 0.2 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.05 モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0053】

本発明において、必要に応じて、蛍光増白剤を使用することができる。蛍光増白剤としては、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物が好ましい。ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のニアミノスチルベン系増白剤を用いることができる。公知のビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物としては、例えば、特開平6-329936号、同7-140625号、同10-140849号などの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物としては、例えば、「染色ノート」第9版(色染社)、165~168頁に記載されており、その中に記載されている化合物の中でも、Blankophor BSU liq. 及びHakkol BRKが好ましい。

【0054】

漂白剤としては、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩に加えてそのほかの公知の漂白剤も用いることができる。併用できる漂白剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の鉄(III)錯塩、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。

【0055】

好ましいアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、以下に例示されるアミノポリカルボン酸の鉄(III)錯塩である。すなわち、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄(

III) 錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの鉄 (III) 錯塩は錯塩の形で使用してもよいし、第 2 鉄塩、例えば硫酸第 2 鉄、塩化第 2 鉄、硝酸第 2 鉄、硫酸第 2 鉄アンモニウム、燐酸第 2 鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で鉄 (III) 錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤は鉄 (III) 錯塩を形成する以上に過剰に用いられる。

【0056】

漂白剤パート中の漂白剤の濃度は、処理組成物から調製した処理液の漂白剤濃度が 0.01~1.0 モル/L、好ましくは 0.03~0.80 モル/L、更に好ましくは 0.05~0.70 モル/L、更に好ましくは 0.07~0.50 モル/L となるように定められる。

【0057】

漂白剤パートには、種々の公知の有機酸 (例えば酢酸、乳酸、グリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸、クエン酸、酒石酸、グルタル酸、乳酸など)、有機塩基 (例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど) あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平 9-211819 号公報に記載の一般式 (A-a) で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式 (B-b) で表される化合物を含むことが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が好ましくは 1 L 当たり 0.005~3.0 モル、さらに好ましくは 0.05~1.5 モルとなるように定められる。

【0058】

漂白剤パートと組み合わせて漂白定着液処理組成物を構成する定着剤パートは、定着剤として、公知の定着薬品、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤から選択される 1 種あるいは 2 種以上を混合して含有させることができる。また、特開昭 55-155354 号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。定着剤パートの定着薬品の濃度は、漂白定着液を調製したときにその調合液 1 L あたり 0.1~3 モルとなるように設計されるのが好ましく、更に好ましくは 0.2~2.0 モルの範囲に設計される。

【0059】

定着剤パートには、保恒剤として亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約 0.02~1.0 モル/L (調製した処理液の濃度として) 含有させることが好ましい。

【0060】

以下は、漂白剤パートと定着剤パートを混合し、必要があれば若干の水も加えて調製した漂白定着液について述べるが、漂白剤パートと定着剤パートのいずれのパートに含有させておいてもよい漂白定着液構成成分もこの項に含めて説明する。

【0061】

漂白定着液処理組成物の溶解時 pH 領域は、3~8 が好ましく、更には 4~8 が特に好ましい。pH がこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆に pH がこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。

pH を調整するためには、必要に応じて定着剤パート側にアルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

【0062】

本発明の漂白定着液処理組成物の構成によって、漂白定着液の補充量は顕著に低補充化

することが可能で、感光材料 1 m^2 あたり $20\sim 50\text{ ml}$ が好ましく、更に好ましくは $25\text{ ml}\sim 45\text{ ml}$ であり、最も好ましくは $25\sim 40\text{ ml}$ である。漂白定着液の補充量は、漂白剤パートと定着剤パートに分割するのが好ましく、この場合、漂白定着液の補充量は、上記漂白剤パートと定着剤パートの補充量の総量を指すものである。また、リンス液（水洗水及び／又は安定化液）の補充量はリンス液全体で $50\text{ ml}\sim 220\text{ ml}$ であることが好ましく、さらに $50\text{ ml}\sim 200\text{ ml}$ が好ましい。

【0063】

定着又は漂白定着を終了した後、水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって処理剤の効用は大きくないが、必要があれば処理剤を製造することができる。

リンス浴処理剤（安定浴処理剤）には、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

【0064】

本発明にかかわる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。

本発明において、自動現像機の搬送の線速度が 42 mm/秒 以上 100 mm/秒 以下であることが好ましい。より好ましくは 42 mm/秒 以上 50 mm/秒 以下、特に好ましくは 43.0 mm/秒 以上 47.0 mm/秒 以下である。

【0065】

カラーペーパー用自動現像機の搬送は、カラーペーパーを最終サイズにカットしてから現像処理を行なう方式（シート型搬送方式）と、長巻で現像処理し、処理後に最終サイズにカットする方式（シネ型搬送方式）とがある。シネ型搬送方式は画像間に 2 mm 程度の感光材料の無駄がでるため、シート型搬送方式が好ましい。

【0066】

本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（ cm^2 ）を槽中の液体槽（ cm^3 ）で割った値を開口率とすると、開口率は $0.01\sim 0.02\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ が好ましい。

【0067】

また、空気と接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ固体または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。

具体的には、プラスチック製の浮きなどを液面に浮かべる方法や、処理液と混ざらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状飽和炭化水素などが好ましい。

【0068】

本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液間を感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは 10 秒 以下、より好ましくは 7 秒 以下、更に好ましくは 5 秒 以下である。

【0069】

クロスオーバー時間を全くなす方法として、特開2002-55422号公報に記載のブレードによる液中搬送構造を用いることが特に好ましい。この方法では、処理槽間にブレードを設け、液漏れを防止し、感光材料は通過させることで、クロスオーバー時間をゼロにできる。

このブレードによる液中搬送構造に、特開2002-339383号公報に記載の液循環方向を下方向に流す液循環構造、循環系に多孔材質ブリーツ状フィルターを設置するこ

とが特に好ましい。

【0070】

本発明にかかわる各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白定着液において好ましい。

このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号や同1-254960号公報記載の漂白定着槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白定着槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白定着槽に水を補充する方法や液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想して加えるもので、日本発明協会公開技報94-49925号1頁右欄26行目～同3頁左欄28行目に記載されているように自動現像機の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

【0071】

また、蒸発量を減少させる工夫も必要である。

蒸発量を減少させる手段として、特開平6-110171号公報に記載の「処理槽の上部空間の湿度を80%RH以上に保持する」ことが特に好ましく、上記公報の図1、2記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の結露防止のために排気ファンが通常取付けられているが、好ましい排気量としては毎分0.1～1m³であり、特に好ましくは、0.2～0.4m³である。

【0072】

感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、送風機から吹き出された空気をヒータにて昇温させた乾燥風を乾燥室内で循環供給させることが好ましく、供給風量としては毎分4～20m³が好ましく、特に6～10m³が好ましい。

乾燥風の温度検出器取付け位置は、乾燥風の循環経路内であれば、感光材料搬送経路の上流または下流のいずれに配設してもよい。また、乾燥風循環経路上においてペーパー通過位置の前後どちらに配置してもよい。ペーパーに吹き付ける乾燥風温度は、処理される感光材料の含水量によって調整することができるが、本発明のカラー印画紙では50～90℃が最適である。本発明で好ましい乾燥時間は乾燥部がコンパクトな設計で極短い時間で仕上げるのがシステム効率上望ましいことから、26秒以内が好ましく、26～6秒がさらに好ましく、26～8秒が特に好ましい。なお、ここでいう乾燥時間とは、乳剤面の恒率乾燥が完了する時間をいう。

【0073】

本発明に用いられる好ましいプリントシステムを図1に示す。

図1は、本発明を実施したプリンタプロセサ2の内部構成の概略を示すものである。プリンタプロセサ2は、プリンタ部3とプロセサ部4とから構成される。プリンタ部3は、マガジン5、カッタ6、裏印字部7、露光部8、振り分け部9から構成される。マガジン5にセットされた帯状の感光材料10は、プリントサイズに応じてカッタ6により切断され、カットシート状の感光材料10aとなる。この感光材料10aは、図1に2点鎖線で示す搬送経路15に沿って、露光部8に向けて搬送され、その途中で裏印字部7によってコマ番号や補正データなどの印字が行われる。そして、露光部8で画像データに基づいた画像が感光材料10aの受光面に露光記録される。その後、露光済の感光材料10aは、振り分け部9により、プリントサイズ、プリント数量に応じて、単列または複数列に振り分けられ、プロセサ部4に搬送される。

【0074】

プロセサ部4は、現像処理部11、スクイズ部12、乾燥部13、及びソータ部14から構成される。現像処理部11は、感光材料10aの搬送方向上流側（図中左側）から順に、現像槽16、漂白定着槽17、第1～第4リンス槽18～21が設けられている。現像槽16には現像液が、漂白定着槽17には漂白定着液が、また第1～第4リンス槽18～21にはリンス液が所定量貯留されている。現像槽16および漂白定着槽17の内部に

は、感光材料 10a を槽内で略 U 字形状に搬送する複数の搬送ローラからなる搬送ラック 22 が設けられている。リンス槽 18～21 内には、感光材料 10a を槽内で略 U 字形状に搬送する搬送ローラ対 23 が設けられている。感光材料 10a は、搬送ラック 22 や搬送ローラ対 23 により各槽 16～21 内に送られ現像処理が行われる。

【0075】

リンス槽 18～21 では、隔壁に設けた液中スクイズ部 24 を介して感光材料 10a が次の槽へ送られる。液中スクイズ部 24 は弾性変形する薄板からなるブレードを備えており、このブレードは感光材料 10a の通過を許容すると共に、リンス液の流出を阻止する。現像処理された感光材料 10a はスクイズ部 12 で付着した水滴が除去され、乾燥部 13 に送られる。なお、液中スクイズ部 24 を用いる代わりに、他の処理槽 16, 17 と同じように、搬送ラックを用いた搬送方式であってもよい。

なお、本発明におけるブレードとは、複数の処理槽に貯留された処理液によって感光材料を処理する方式に関し、感光材料が前浴の槽から次の槽に渡っていくときに空中を搬送することなく、処理槽間を液中搬送されるための隔壁の仕切りを構成するものであって、該仕切りを液中シールすることによって処理槽間の液リークを防止するための部材を意味する。このようなブレードとして好ましい材質は JIS A 硬度で 80～99 度のポリウレタン樹脂が挙げられ、この中でも特に、熱硬化ポリウレタンでポリエーテル系プレポリマーを原料とする材質が、液中で長時間使用されるブレード材質に適している。

【0076】

シート状の該感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなるリンス工程の具体的事例として、図 1 における第 1～第 4 リンス槽に満たされたリンス液 18～21 中を感光材料が通過する際に、リンス浴を仕切るブレードを、乳剤塗布面が液面に対して平行に搬送される状態が挙げられる。

このようにして、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に画像が出力される。

走査露光方式については、後述する表 1 に掲示した公報に詳しく記載されている。

本発明において、像様露光する際、米国特許第 4, 880, 726 号明細書に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

さらに、欧州特許 EP 0 789 270 A1 明細書や同 EP 0 789 480 A1 号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0077】

本発明において、現像処理には、特開平 2-207250 号公報の第 26 頁右下欄 1 行目～34 頁右上欄 9 行目、及び特開平 4-97355 号公報の第 5 頁左上欄 17 行目～18 頁右下欄 20 行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、下記表 1 に掲示した公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0078】

発色現像処理として、図 1 に示されるシステム、処理剤として富士写真フイルム（株）社製 CP49E ケミカル（商品名）を用い、感光材料に平均濃度のネガフイルムから像様露光を行い発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 2 倍になるまで連続処理を行った処理液にて処理を行うものがある。

【0079】

以下、本発明の画像形成方法に適用されるハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、感光材料という）について説明する。

感光材料は、支持体上に、イエロー色素形成カプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有緑感光性含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有する。前記イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カプラーを含有するハ

ロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0080】

感光材料は、イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する非感光性親水性コロイド層として、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

【0081】

感光材料は、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に、シアン色素形成カプラーとして、後述する一般式（I A）で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有し、且つ上記現象処理後のシアン濃度変化 D_c が0.02以下の写真的特性を示す感光材料である。また、緑感性ハロゲン化銀乳剤層には、マゼンタ色素形成カプラーとして、後述する一般式（M-I）（特に一般式（M-II））で表される化合物より選ばれる少なくとも1種を含有することが好適である。

【0082】

ハロゲン化銀乳剤について説明する。

ハロゲン化銀乳剤の粒子形状は、特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面又は $\{111\}$ 面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体あるいは14面体粒子であることが更に好ましい。

【0083】

ハロゲン化銀乳剤は、塩化銀を含有しており、該塩化銀の含有率は90モル%以上であることが好ましく、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は93モル%以上がより好ましく、95モル%以上が更に好ましい。

また、ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀及び／又は沃化銀を含有していることが好ましい。臭化銀含有率としては、硬調で潜像安定性に優れることから、0.1～7モル%であることが好ましく、0.5～5モル%であることが更に好ましい。沃化銀含有率としては、高照度露光で高感度かつ硬調であることから0.02～1モル%であることが好ましく、0.05～0.50モル%が更に好ましく、0.07～0.40モル%が最も好ましい。

また、ハロゲン化銀乳剤は、沃臭塩化銀乳剤であることが好ましく、上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀乳剤が更に好ましい。

【0084】

ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び／又は沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってもよいが、少なくともいずれか最低1個の含有相、好ましくはそれぞれ最低1個の含有相を有することが特に好ましい。

【0085】

ハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが好ましい。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点又は極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナー又はエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0086】

ハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0087】

ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相及び沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にある方が、粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0088】

ハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0089】

ハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、又は臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリ若しくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。あるいは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0090】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0091】

ハロゲン化銀乳剤に含まれる全粒子の球相当径の変動係数は、20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。ここで、本明細書において粒子の球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。ハロゲン化銀乳剤は、粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。

【0092】

ハロゲン化銀乳剤に含まれる粒子の球相当径は、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、ハロゲン化銀粒子の球相当径の下限は、 $0.05\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ がより好ましい。球相当径 $0.6\mu\text{m}$ の粒子は、辺長約 $0.48\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.5\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.4\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.4\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.32\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。

【0093】

ハロゲン化銀乳剤は、イリジウムを含有することが好ましい。イリジウムは、イリジウム錯体を形成していることが好ましく、6個のリガンドを有しイリジウムを中心金属とする6配位錯体が、ハロゲン化銀結晶中に均一に取り込ませるために好ましい。本発明で用いられるイリジウムの一つの好ましい態様としては、Cl、Br又はIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、Br又はIが混在していてもよい。Cl、Br又はIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0094】

6個全てのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例としては、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ および $[\text{IrI}_6]^{3-}$ を挙げるが、これらに限定されない。

【0095】

イリジウムの他の好ましい態様としては、ハロゲン及びシアン以外のリガンドを少なくとも1個有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、 H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾール、チアジアゾール又は置換チアジアゾールをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、少なくとも1個の H_2O 、OH、O、OCN、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。更に、1個若しくは2個の5-メチルチアゾール、2-クロロ-5フルオロチアジアゾールまたは2-プロモ-5フルオロチアジアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、Br又はIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が最も好ましい。

【0096】

少なくとも1個の H_2O 、 OH 、 O 、 OCN 、チアゾール又は置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドが Cl 、 Br 又は I からなる Ir を中心金属とする6配位錯体の具体例としては、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OH})\text{Br}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{OCN})\text{Cl}_5]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{チアゾール})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{5-メチルチアゾール})\text{Cl}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{2-クロロ-5-フルオロチアジアゾール})\text{Cl}_5]^{2-}$ および $[\text{Ir}(\text{2-ブロモ-5-フルオロチアジアゾール})\text{Cl}_5]^{2-}$ を挙げるが、これらに限定されない。

【0097】

ハロゲン化銀乳剤は、上記のイリジウム錯体以外に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等の CN リガンドを有する Fe 、 Ru 、 Re または Os を中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、更に Ru 、 Re または Os を中心金属とするペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体や、 Cl 、 Br 又は I をリガンドとして有する Rh を中心金属とする6配位錯体を含有することが好ましい。これらのリガンドは一部アクア化していてもよい。

【0098】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらの金属錯体は、種類によって最適量は異なるが、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モル～ 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。

【0099】

これらの金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0100】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号公報、特開平2-125245号公報、特開平3-188437号公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号明細書及び同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドが Cl 、 Br 又は I からなる Ir を中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0101】

ハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独若しくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。このうち、特に、金増感を施したものであることが好ましい。金増感

を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0102】

金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0103】

有機配位子(有機化合物)を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号公報に記載のビス金(I)メソイオン複素環類、例えばビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレート、特開平11-218870号公報に記載の有機メルカプト金(I)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オーレート(I)5水和物、特開平4-268550号公報に記載の窒素化合物アニオンが配位した金(I)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒダントイナート)金(I)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金(I)化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金(I)化合物を発生させてもよい。

【0104】

また、米国特許第3,503,749号明細書に記載されている金(I)チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号の各公報に記載の金化合物、米国特許第5,620,841号、同第5,912,112号、同第5,620,841号、同第5,939,245号、同第5,912,111号の各明細書に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0105】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 37154)、ソリッドステートイオニクス(Solid State Ionics)第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0106】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、AuCh-を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。AuCh-を放出可能な分子とは、例えば、AuCh-Lで表される金化合物が挙げられる。ここで、LはAuChと結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、Ch-Lとともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩(α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等)、セレノ糖のAu(I)塩(金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等)、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。これらの化合物の添加量は場合に応じて広

範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0107】

ハロゲン化銀乳剤には、上記の金増感と他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0108】

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭 62-215272 号公報の第 39 頁～第 72 頁に記載のものが好ましく用いられる。更に EP 0447647 号明細書に記載された 5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0109】

ハロゲン化銀乳剤には、その保存性を高めるため、特開平 11-109576 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 11-327094 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシ基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式 (S1) で表されるもので、段落番号 0036～0071 は本明細書に取り込むことができる。）、特開平 11-143011 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第 5, 556, 741 号明細書の一般式 (A) で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第 5, 556, 741 号明細書の第 4 欄の第 56 行～第 11 欄の第 22 行の記載は本発明においても好ましく適用され、本明細書の一部として取り込まれる）、特開平 11-102045 号公報の一般式 (I) ～ (III) で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【0110】

ハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1964 年) に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 62-215272 号公報の第 22 頁右上欄～第 38 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3-123340 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0111】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0112】

以下、感光材料についてさらに詳細に説明する。

感光材料における写真構成層中の総塗布銀量は、 0.50 g/m^2 以下（好ましくは 0.50 g/m^2 以下 0.20 g/m^2 以上）が好ましく、より好ましくは 0.25 g/m^2 以上 0.50 g/m^2 以下である。更に好ましくは 0.25 g/m^2 以上 0.45 g/m^2 以下である。更には 0.25 g/m^2 以上 0.40 g/m^2 以下が好ましい。

【0113】

感光材料には親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、必要に応じて他のゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと併せて用いることができる。本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよく、また牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましくは牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。

【0114】

感光材料における写真構成層中のゼラチン総塗設量は、即ち支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、 4.0 g/m^2 以上 7.0 g/m^2 以下が好ましく、より好ましくは 4.5 g/m^2 以上 6.5 g/m^2 以下、最も好ましくは 5.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下である。親水性バインダー量が上記範囲よりも多いと発色現像処理の迅速性を損なう、ブリックス褪色の悪化、リンス工程（水洗及び／又は安定化工程）の迅速処理性を損なう、などにより本発明の効果が低下することがある。また、親水性バインダー量が上記範囲よりも少ない場合には圧力かぶり筋など膜強度の不足に伴う弊害を来しやすいので好ましくない。

【0115】

感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号の各公報に記載された水溶性染料が好ましい。

【0116】

感光材料には、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ の可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が 0.2 以上 3.0 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0.5 以上 2.5 以下、特に 0.8 以上 2.0 以下が好ましい。

【0117】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくとも $\text{pH} 6$ 以下では実質的に水不溶性であるが、少なくとも $\text{pH} 8$ 以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,68

8, 601号、同第3, 459, 563号の各明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0118】

感光材料は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0119】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

感光材料において、青感光性ハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀乳剤は、ネガのイエローマスクや露光時の光源であるハロゲンの分光特性上、緑感光性ハロゲン化銀乳剤や赤感光性ハロゲン化銀乳剤に対して相対的に高感度であることが好ましい。そのため、青感光性乳剤の粒子辺長が、他層の粒子辺長と比較して大きいことが好ましい。更に、一般に知られているイエローカプラー発色色素のモル吸光係数は、マゼンタカプラー発色色素やシアンカプラー発色色素と比較して低く、イエローカプラー塗設量増加に伴い青感光性乳剤塗設量も増加する傾向にある。このため、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層は、引っ掻き等、感光材料表面からの圧力に対する耐性を考慮すると他層と比較して不利であり、支持体に近い側に位置することが好ましい。

【0120】

即ち、イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該ハロゲン化銀乳剤層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、Blitz退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。

【0121】

感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許EP0, 355, 660A2号の各公報または明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0, 355, 660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号の各公報または明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0122】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表に示す公報の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0123】

【表1】

表1

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄40行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0124】

感光材料には、色素形成カプラーは（本明細書中、カプラーともいう）、写真的有用物質、その他高沸点有機溶媒に加え、ともに乳化分散し、分散物として感光材料に組み込む

出証特 2005-3018138

。この液を親水性コロイド中、好ましくはゼラチン水溶液中に、界面活性剤の分散剤と共に超音波、コロイドミル、ホモジナイザー、マントンゴーリン、高速ディゾルバー等の公知の装置により微粒子状に乳化分散し、分散物を得る。

高沸点有機溶媒は、特に制限するものではなく、通常のもので用いられ、例えば米国特許第 2, 322, 027 号明細書、特開平 7-152129 号公報に記載のものが挙げられる。

また、高沸点有機溶媒と共に補助溶媒を用いることができる。補助溶媒の例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等の低級アルコールのアセテート、プロピオン酸エチル、2 級ブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、s-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテートやシクロヘキサノン等が挙げられる。

【0125】

更には必要に応じ、水と完全に混和する有機溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等を一部併用する事が出来る。またこれらの有機溶媒は 2 種以上を組み合わせることもできる。

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、 $0.04 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザー model N4 (コールターエレクトロニクス社、商品名) 等を用いて測定できる。

【0126】

高沸点有機溶媒を用いる水中油滴分散方法において、全使用シアンカプラー質量に対する高沸点有機溶媒の質量は任意にとり得るが、好ましくは 0.1 以上 10.0 以下であり、更に好ましくは 0.3 以上 7.0 以下、最も好ましくは 0.5 以上 5.0 以下である。また、高沸点有機溶媒を全く使用しないで用いることも可能である。

【0127】

また、白地の色味調節のために本発明に用いられる乳化物中に色味付け顔料を共乳化してもよく、本発明の感光材料に使用するカプラー等の写真用有用化合物を溶解する有機溶媒中に共存させ、共乳化して乳化物として調製してもよい。

【0128】

感光材料に用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭 62-215272 号公報の第 91 頁右上欄 4 行目～121 頁左上欄 6 行目、特開平 2-33144 号公報の第 3 頁右上欄 14 行目～18 頁左上欄末行目と第 30 頁右上欄 6 行目～35 頁右下欄 11 行目や EP 0355, 660 A 2 号明細書の第 4 頁 15 行目～27 行目、5 頁 30 行目～28 頁末行目、45 頁 29 行目～31 行目、47 頁 23 行目～63 頁 50 行目に記載のカプラーも有用である。また、本発明は WO 98/33760 号明細書の一般式 (II) 及び (III)、特開平 10-221825 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

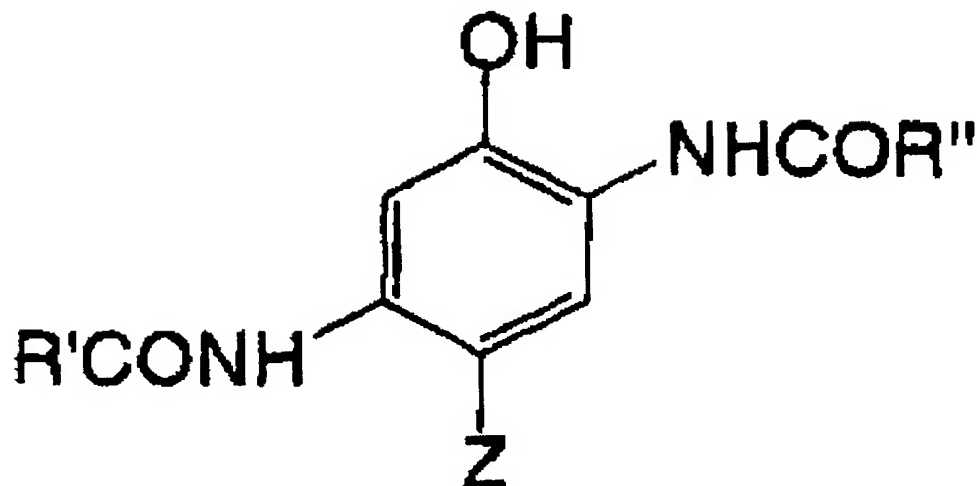
【0129】

シアン色素形成カプラー (単に、「シアンカプラー」という場合も有る) として、感光材料には下記一般式 (IA) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種が含有するが、他のシアンカプラーを併用してもよい。下記一般式 (IA) で表される化合物について説明する。

【0130】

【化5】

一般式 (I A)



【0131】

一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に置換基を表し、Z は水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱可能な基を表す。

【0132】

ここで、特に断らない限り、以下の「アルキル」という用語は、不飽和または飽和で直鎖または分岐鎖のアルキル基（アルケニルおよびアラルキルを含む）を指し、3～8個の炭素原子を有する環式アルキル基（シクロアルケニルを含む）を含み、「アリール」という用語は、具体的には、縮合アリールを含む。

【0133】

一般式 (I A) 中、R' および R'' は各々独立に、未置換であるかまたは置換されているアルキル基、アリール基、アミノ基、もしくはアルコキシ基、あるいは窒素、酸素、および硫黄から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含有している5～10員の複素環（この環は未置換であるか、または置換されている）から独立に選ばれるのが好ましい。

【0134】

一般式 (I A) 中、R' および R'' または R'' がアミノ基またはアルコキシ基である場合、それらは、例えば、ハロゲン原子、アリールオキシ基、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基で置換されていてもよい。しかしながら、好適には、R' および R'' は、未置換であるかまたは置換されているアルキル基もしくはアリール基、あるいはピリジル基、モルホリノ基、イミダゾリル基、またはピリダゾリル基などの5～10員の複素環から独立に選ばれる。

【0135】

一般式 (I A) 中、R' は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリールオキシ基、またはアルキルもしくはアリールスルホニル基（さらに置換されていてもよい）で置換されているアルキル基であるのがより好ましい。R'' がアルキル基である場合、それと同様に置換されていてもよい。

【0136】

しかしながら、R'' は、好ましくは、未置換アリールであるか、あるいは、例えばシアノ基、ハロゲン原子（例えばクロロ、フルオロ、ブロモ、ヨード）、アルキルもしくは

アリール-カルボニル基、アルキル-もしくはアリール-オキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボンアミド (carbonamido) 基、アルキル-もしくはアリール-カルボンアミド基、アルキル-もしくはアリール-オキシカルボンアミド基、アルキル-もしくはアリール-スルホニル基、アルキル-もしくはアリール-スルホニルオキシ基、アルキル-もしくはアリール-オキシスルホニル基、アルキル-もしくはアリール-スルホキシド基、アルキル-もしくはアリール-スルファモイル基、アルキル-もしくはアリール-スルファモイルアミノ基、アルキル-もしくはアリール-スルホンアミド基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アルキル-もしくはアリール-ウレイド基、またはアルキル-もしくはアリール-カルバモイル基 (いずれもさらに置換されていてもよい) で置換されているアリール基である。好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルファモイル基、スルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルキルスルホニル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、またはアルキルカルボンアミド基である。R' がアリール基または複素環基である場合、それも同様に置換されていてもよい。

【0137】

好適には、R'' は 4-クロロフェニル、3, 4-ジクロロフェニル、3, 4-ジフルオロフェニル、4-シアノフェニル、3-クロロ-4-シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル、または 3-もしくは 4-スルホンアミドフェニルの各基である。

【0138】

一般式 (IA) 中、Z は水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基を表す。Z としては、好ましくは水素原子、クロロ原子、フルオロ原子、置換アリールオキシ基またはテトラゾリルチオ基、より好ましくは水素原子またはクロロ原子である。

【0139】

Z によって、カプラーの化学当量、すなわち 2 当量カプラーであるか、または 4 当量カプラーであるかが決定し、また Z の種類によって、カプラーの反応性を変更することができる。このような基は、カプラーからの放出後に、例えば色素形成、色素色相調整、現像促進または現像抑制、漂白促進または漂白抑制、電子移動容易化、および色補正などの機能を果たすことによって、写真記録材料におけるカプラーが塗布される層、または他の層に好都合な影響を及ぼすことができる。

【0140】

このようなカップリング離脱基の代表的な部類には、例えば、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロシクリルオキシ、スルホニルオキシ、アシルオキシ、アシル、ヘテロシクリル、スルホンアミド、ヘテロシクリルチオ、ベンゾチアゾリル、ホスホニルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、およびアリールアゾが含まれる。これらのカップリング離脱基は、例えば、米国特許第 2, 455, 169 号、同第 3, 227, 551 号、同第 3, 432, 521 号、同第 3, 467, 563 号、同第 3, 617, 291 号、同第 3, 880, 661 号、同第 4, 052, 212 号、および同第 4, 134, 766 号の各明細書；並びに英国特許第 1, 466, 728 号、同第 1, 531, 927 号、同第 1, 533, 039 号の各明細書、および英国特許出願公開明細書第 2, 066, 755 A 号、および同第 2, 017, 704 A 号 (これらの開示は引用により本明細書中に取り入れられる) に記載されている。ハロゲン、アルコキシ基、およびアリールオキシ基がもっとも好適である。

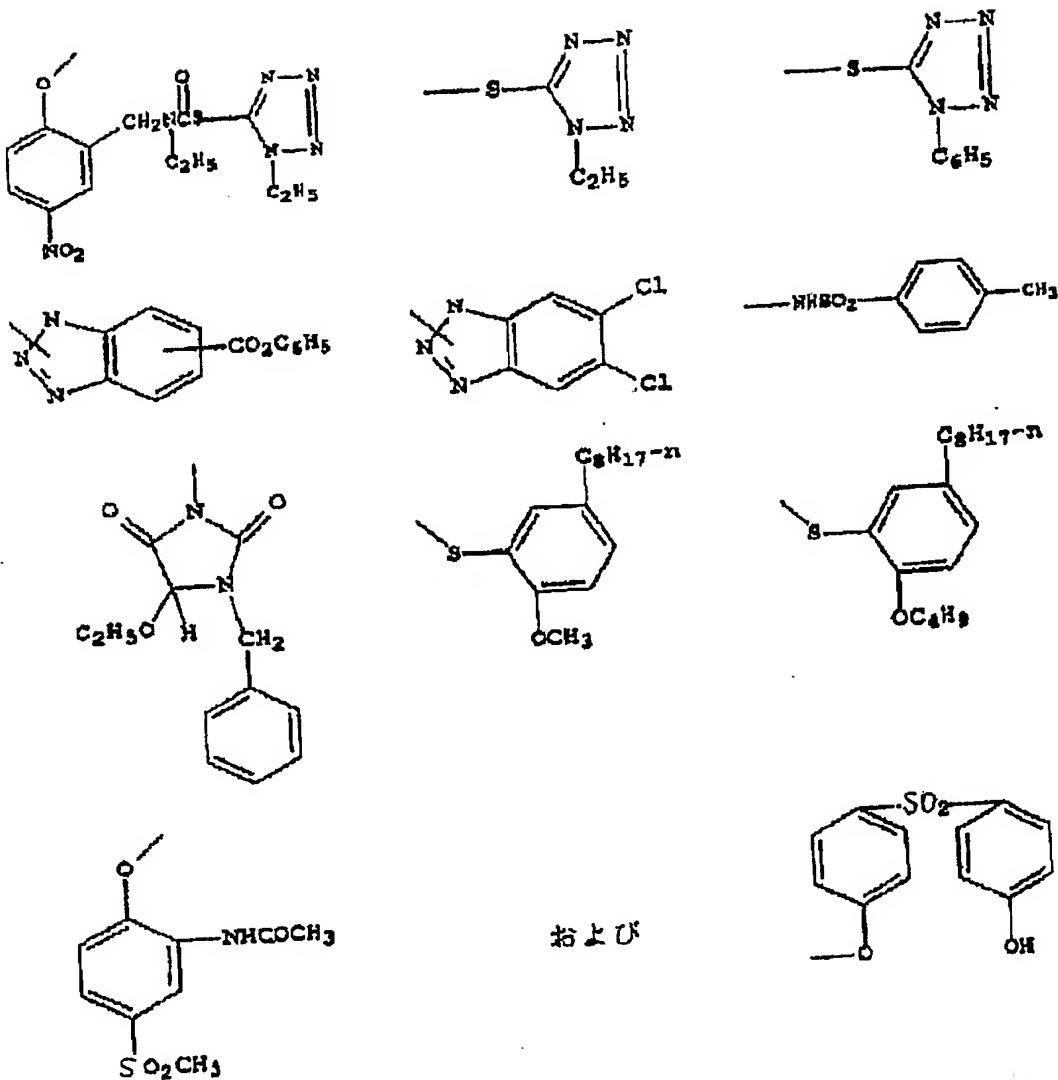
【0141】

好適なカップリング離脱基の例は以下の通りである。

-Cl、-F、-Br、-SCN、-OCH₃、-OC₆H₅、-OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OH、-OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OCH₃、-OCH₂C(=O)NHCH₂CH₂OC(=O)OCH₃、-P(=O)(OC₂H₅)₂、-SCH₂CH₂COOH、

【0142】

【化 6】



および

【0143】

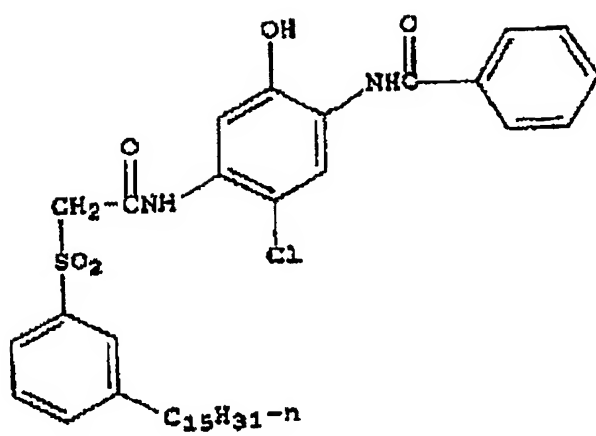
概して、カップリング離脱基は、塩素原子、水素原子、または p-メトキシフェノキシ基である。

【0144】

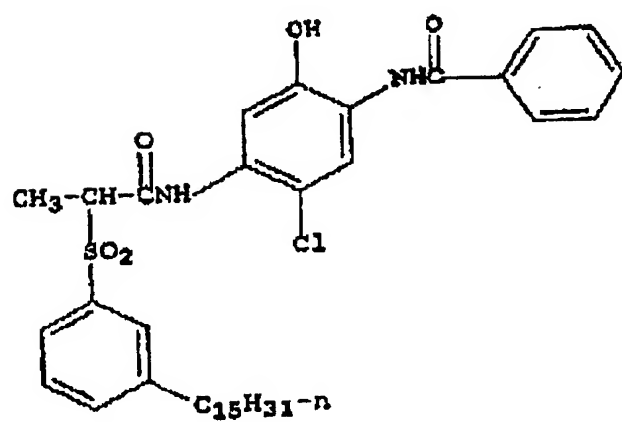
以下に一般式 (I A) で表される化合物の具体例を示すが、これによって本発明が限定されるものではない。

【0145】

【化7】



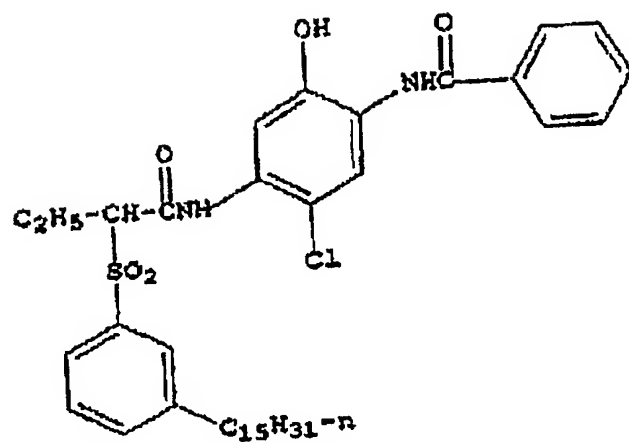
IC-1



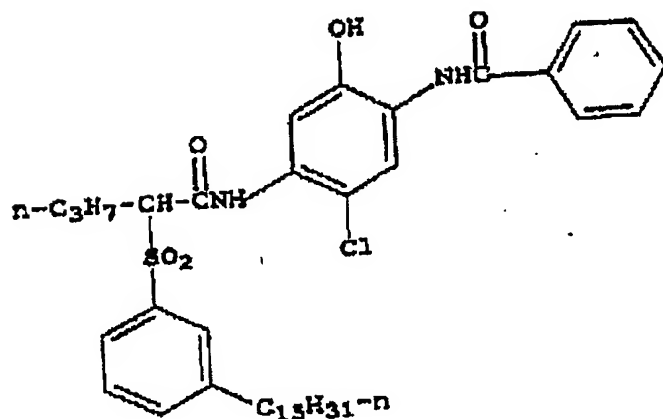
IC-2

【0146】

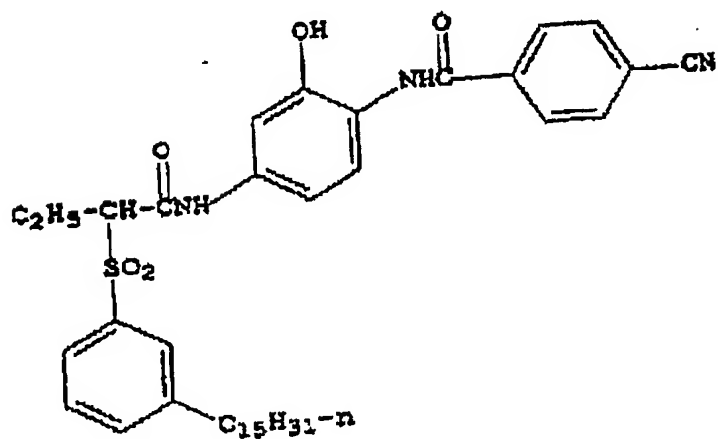
【化 8】



IC-3



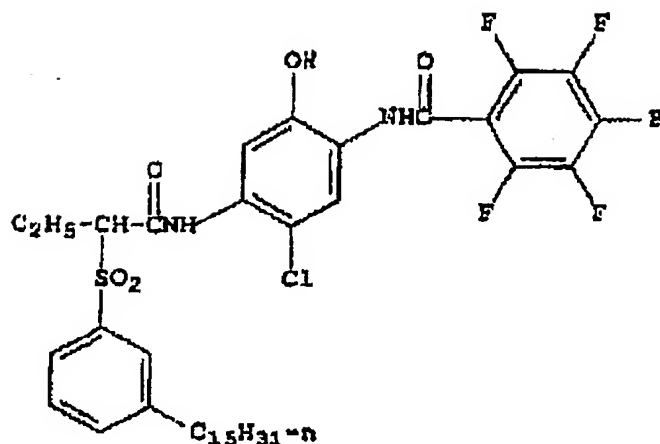
IC-4



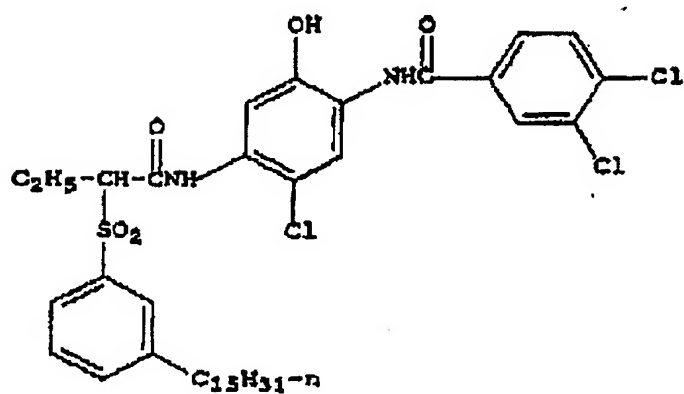
IC-5

【0147】

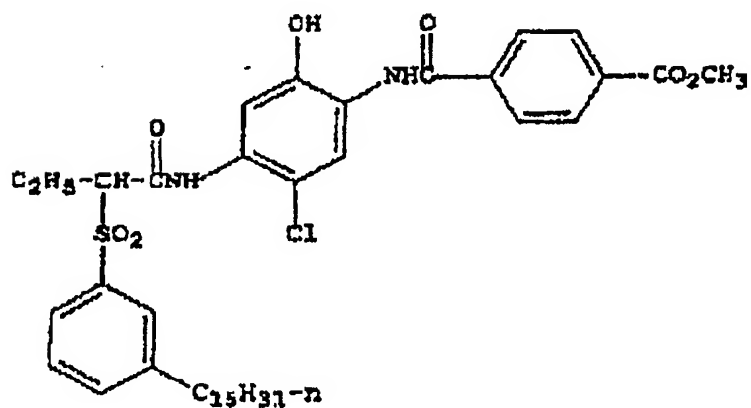
【化 9】



IC-6



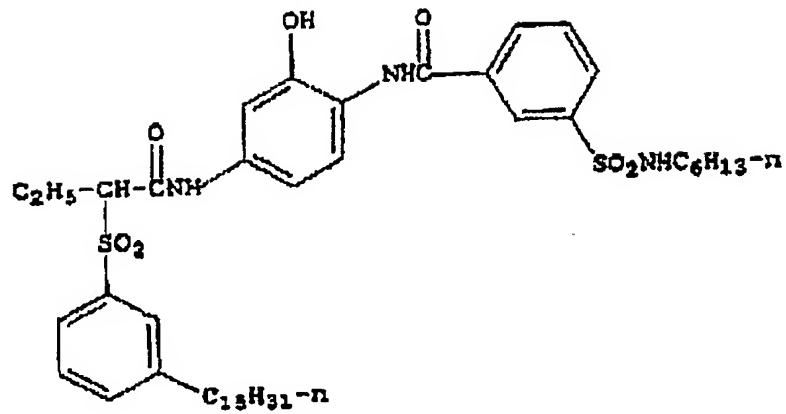
IC-7



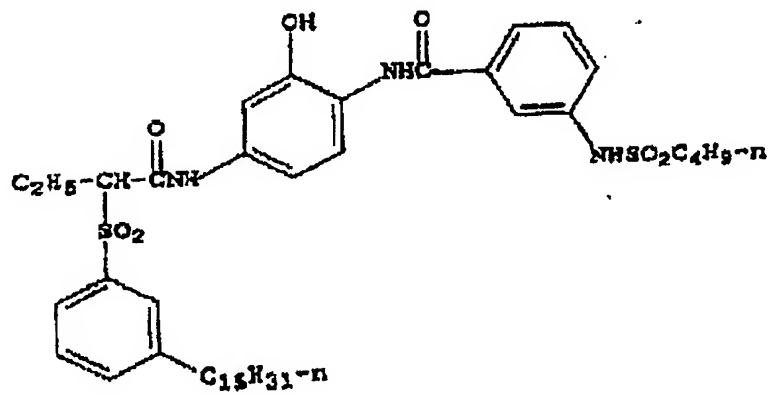
IC-8

【 0 1 4 8 】

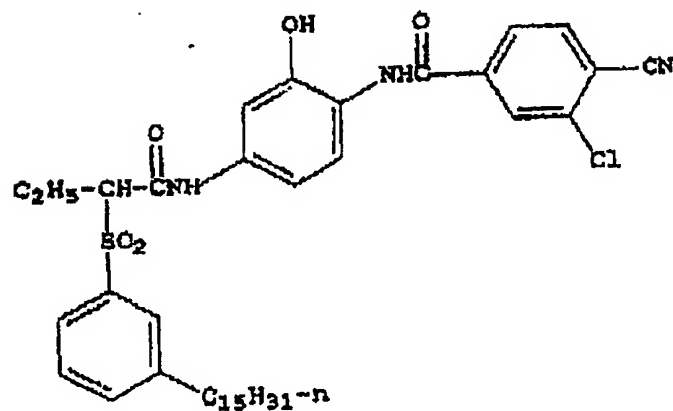
【化10】



IC-9



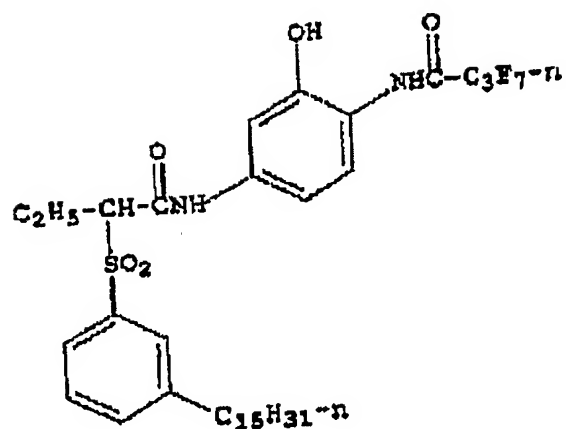
IC-10



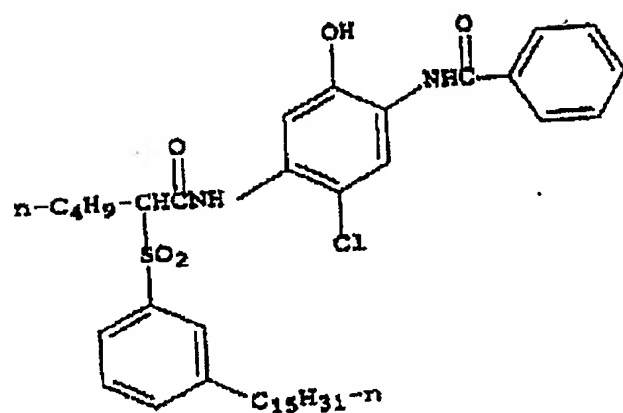
IC-11

【0149】

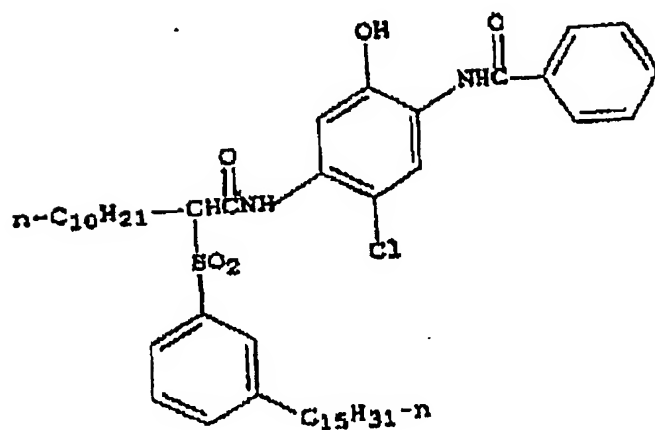
【化 11】



IC-12



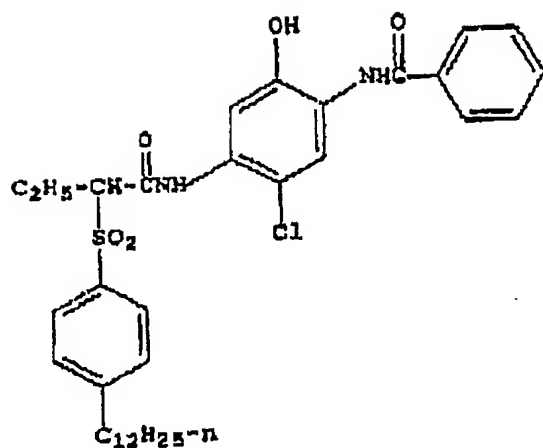
IC-13



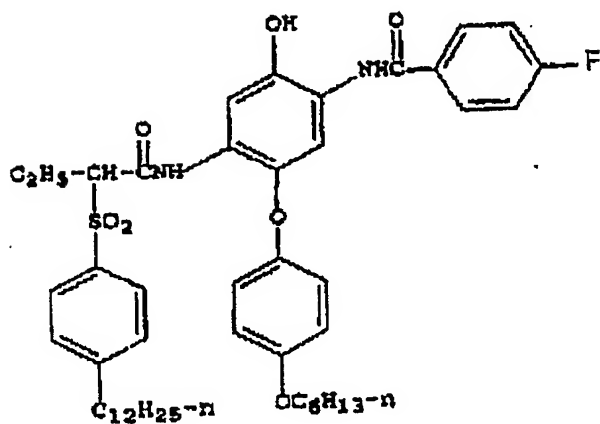
IC-14

【0150】

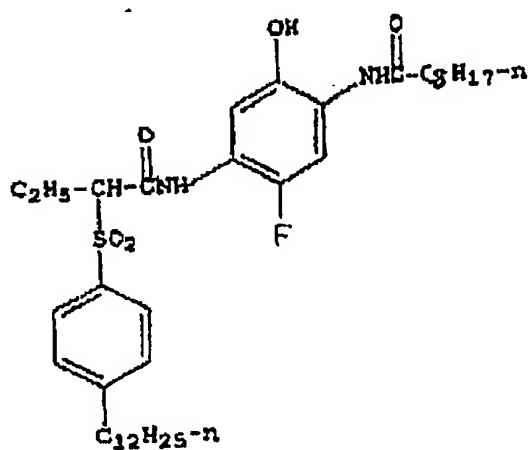
【化12】



IC-15



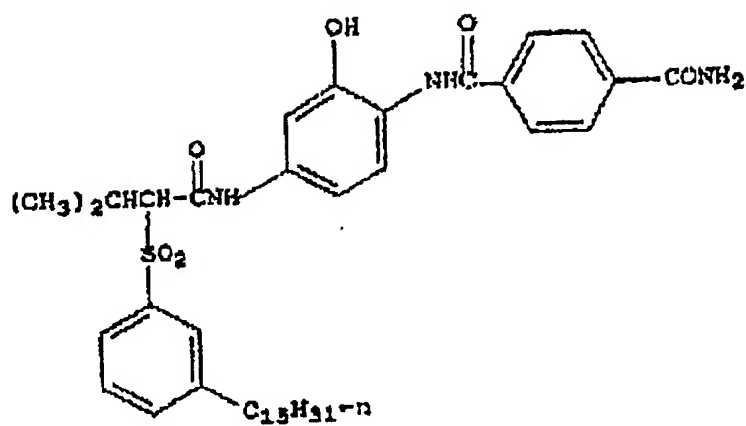
IC-16



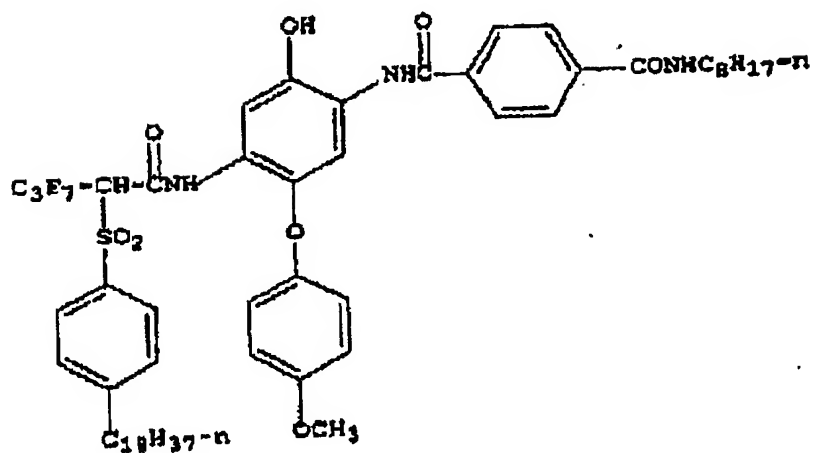
IC-17

【0151】

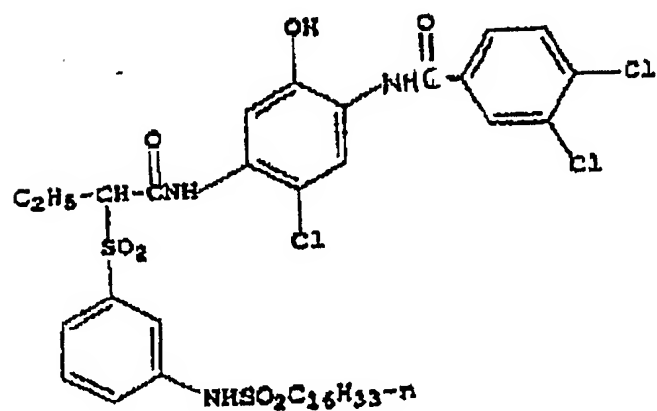
【化13】



IC-18



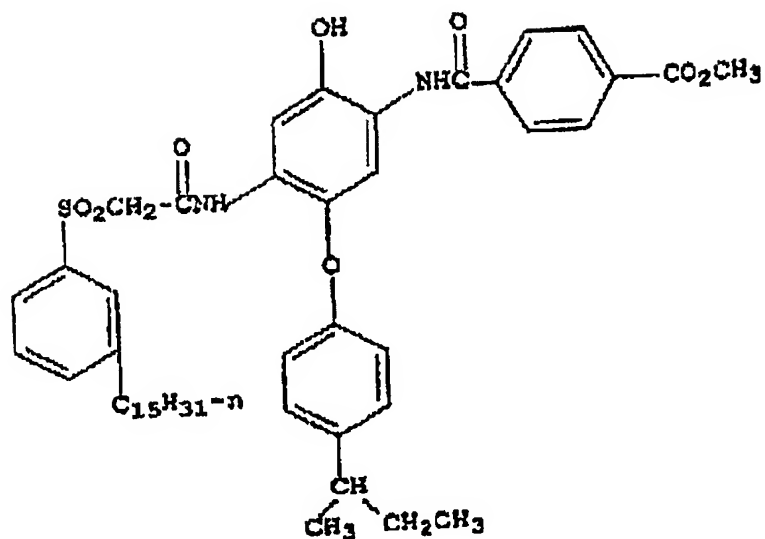
IC-19



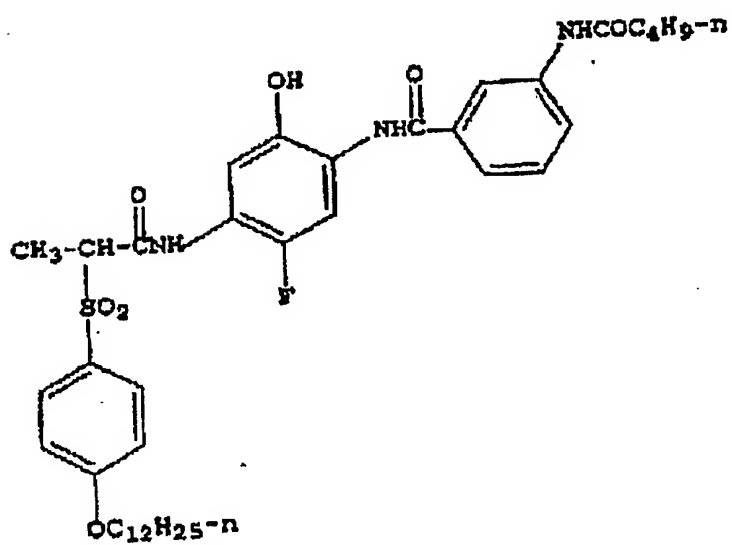
IC-20

【0152】

【化 14】



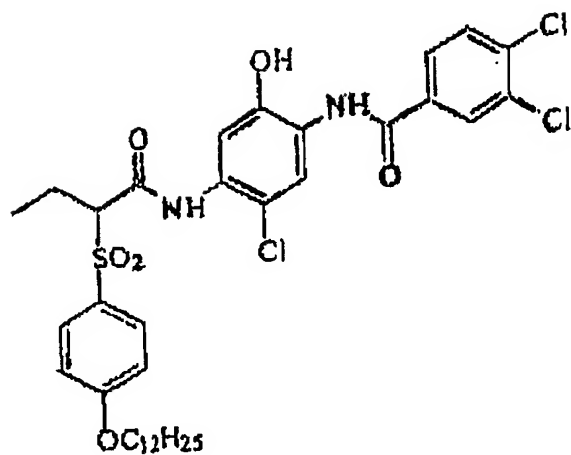
IC-21



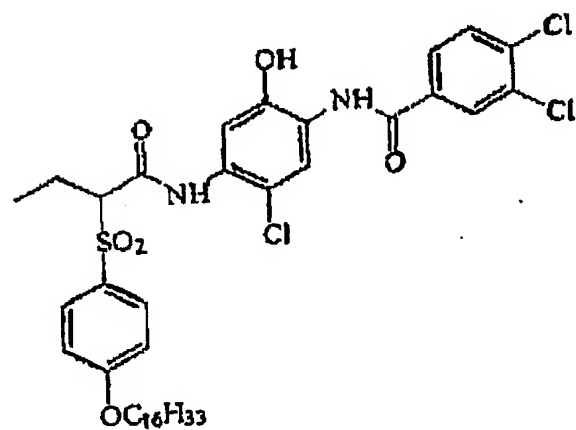
IC-22

【0153】

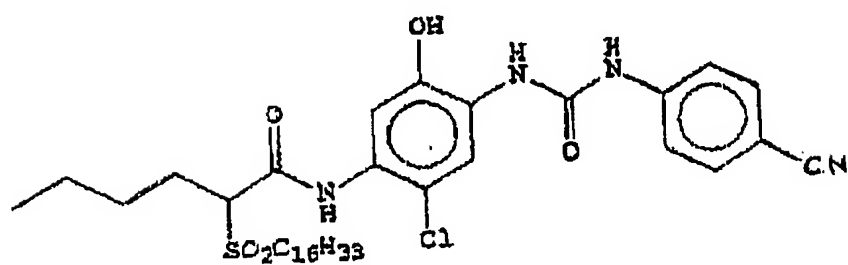
【化 15】



IC-23



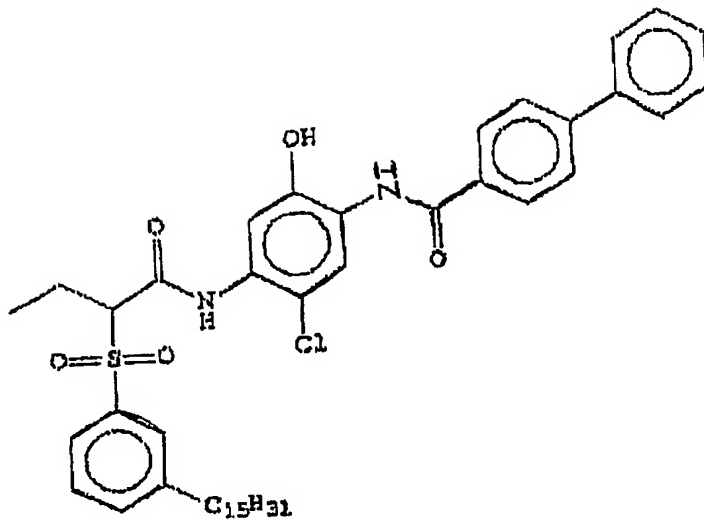
IC-24



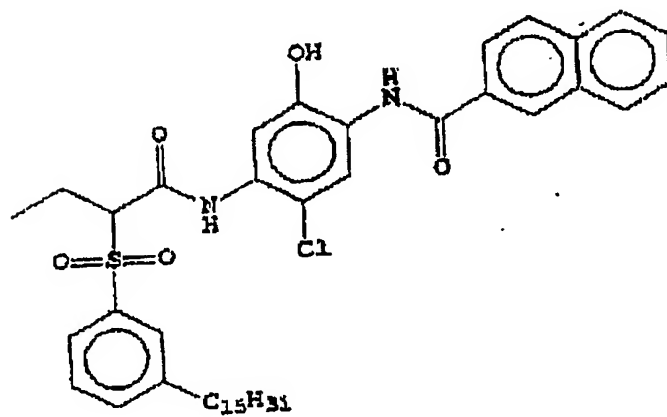
IC-25

【0154】

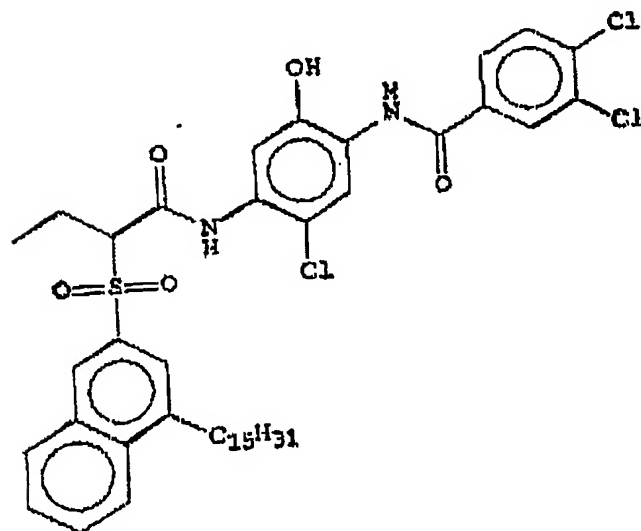
【化16】



IC-26



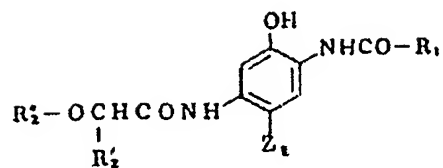
IC-27



IC-28

【0155】

【化 17】



例示シアン カブラーNo.	R ₁	Z ₁	R ₂	R ₂ '
IC-29		-Cℓ	-C ₂ H ₅	
IC-30		-Cℓ	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
IC-31		-Cℓ	-C ₆ H ₅ (n)	
IC-32		-OC ₆ H ₁₁	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
IC-33			-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
IC-34		-Cℓ	-C ₆ H ₅ (n)	
IC-35		-Cℓ	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
IC-36		-S-	-C ₆ H ₅ (n)	
IC-37		-Cℓ	-C ₆ H ₅ (n)	

【0156】

【化 18】

例示シアン カプラー 46	R ₁	Z ₁	R ₂	R ₃
IC-38		-C≡	-C ₆ H ₄ (n)	
IC-39		-H	-C ₆ H ₄ (n)	
IC-40		-C≡	-C ₁₂ H ₂₂ (n)	
IC-41		-C≡	-C ₆ H ₄ (n)	
IC-42		-C≡	-C ₂ H ₅	
IC-43		-C≡	-CH(CH ₃) ₂	
IC-44		-C≡	-C ₁₀ H ₁₈ (n)	

【0157】

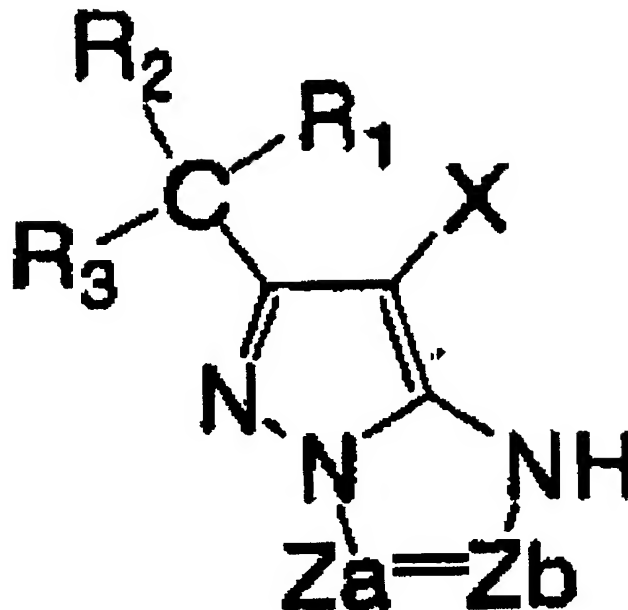
感光材料に使用可能なマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられる。ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーとして下記一般式（M-I）で示される構造が好ましい。

以下に下記一般式（M-I）で表される化合物について詳しく説明する。

【0158】

【化19】

一般式 (M-I)



【0159】

一般式 (M-I) 中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は各々独立に、水素原子又は置換基を表わす。置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基又はアゾリル基を表し、これらの基のうち、更に置換基を有することの可能な基は上記の置換基で置換されていてもよい。

【0160】

更に詳しくは、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子)、脂肪族基 (例えば、炭素数 1~32 の直鎖、又は分岐鎖アルキル基、アラキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ) プロピル、3-{4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] ドデカンアミド} フェニル} プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) プロピル)、アリール基 (例えば、フェニル、4-tert-ブチルフェニル、2, 4-ジ-tert-アミルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、3-トリデカンアミド-2, 4, 6-トリメチルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル、テトラフルオロフェニル)、ヘテロ環基 (例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエ

トキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブトキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイルフェノキシ)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル]フェノキシ]デカンアミド)、

【0161】

アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-[2-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド]アニリノ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-フェニルカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N, N-ジブチルカルバモイルアミノ)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド)、

【0162】

カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、

【0163】

ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオ

キシベンゾイル)、アゾリル基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロピラゾール-1-イル、トリアゾリル)を表す。

【0164】

これらの置換基のうち、好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルアシルアミノ基、アリールアシルアミノ基を挙げることができる。

【0165】

一般式(M-I)中、ZaおよびZbは、いずれか一方が、水素原子または置換基を有する炭素原子を表し、もう一方が窒素原子を表し、ZaまたはZbの置換基は更に置換基を有してもよい。

Za、Zbのいずれか一方の炭素原子が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アゾリル基が挙げられ、これらはさらに置換基を有していてもよい。

これらの各基の例は、前述のR₁~R₃における置換基の説明において挙げた基が挙げられる。

Za、Zbのいずれか一方の炭素原子が有する置換基がさらに置換基を有することが可能な基は、さらに炭素原子、酸素原子、窒素原子又はイオウ原子で連結する有機の置換基又はハロゲン原子をさらに有してもよい。これらの置換基としては、具体的には前述のR₁~R₃における置換基が挙げられる。

Za、Zbのいずれか一方の炭素原子が有する好ましい置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシルアミノ基を挙げることができ、更には炭素数6~70のアルキル基又はアリール基を部分構造として含有する総炭素数6~70の基であり、一般式(M-I)で表されるカプラーを非拡散性にするために好ましい。

【0166】

一般式(M-I)中、Xは水素原子又は芳香族一級アミン発色現像主薬の酸化体との反応において、離脱可能な基を表すが、離脱可能な基を詳しく述べれば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、5員又は6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基等があり、これらの基は更にR₁~R₃の置換基として許容された基で置換されていてもよい。

【0167】

更に詳しくは、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ)、アリールオキシ基(例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボキシフェノキシ、4-メトキシカルボニルフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、ジクロルアセチルアミド、ヘプタ

フルオロブチリルアミノ)、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミノ、トリフルオロメタンスルホンアミノ、p-トルエンスルホンアミノ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリーロキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、アルキル、アリールもしくはヘテロ環チオ基(例えば、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、

【0168】

5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基(例えば、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、テトラゾリル、3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル、4-シアノ-1-ピラゾリル、4-メトキシカルボニル-1-ピラゾリル、4-アセチルアミノ-1-ピラゾリル、1, 2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリールアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)等である。好ましいXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、カップリング活性位に窒素原子で結合する5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくはハロゲン原子、置換アリーロキシ基、置換アリールチオ基又は置換1-ピラゾリル基である。

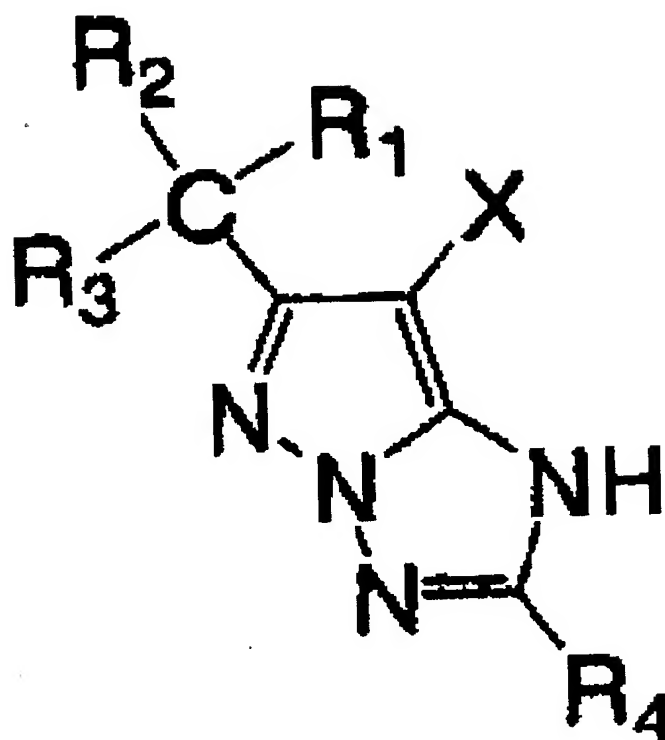
【0169】

一般式(M-I)の中で、好ましいマゼンタカプラーは下記一般式(M-II)または(M-III)で表される。特に好ましいのは一般式(M-II)で表される化合物である。

【0170】

【化 20】

一般式 (M-II)



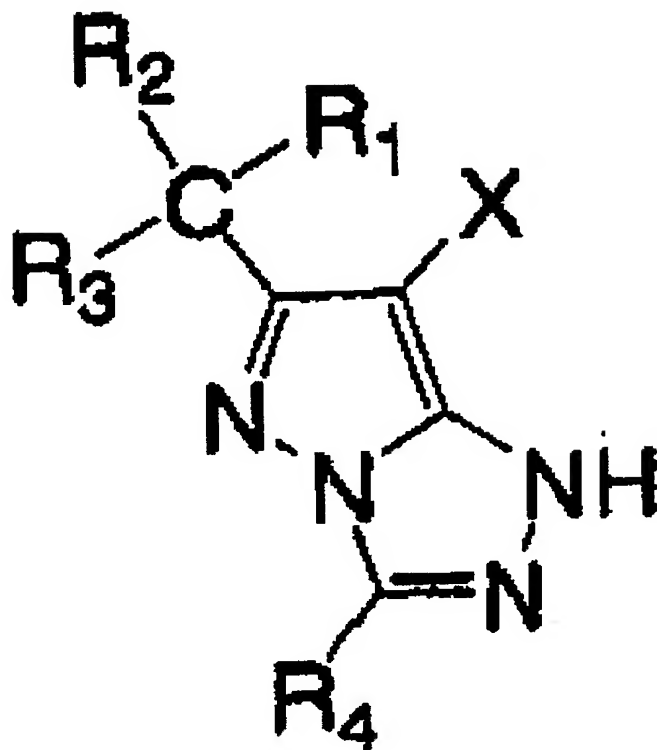
【0171】

(一般式 (M-II) 中、R₁、R₂、R₃およびXは前述した一般式 (M-I) と同義であり、R₄は、一般式 (M-I) における R₁、R₂、R₃と同義である。)

【0172】

【化 21】

一般式 (M-III)



【0173】

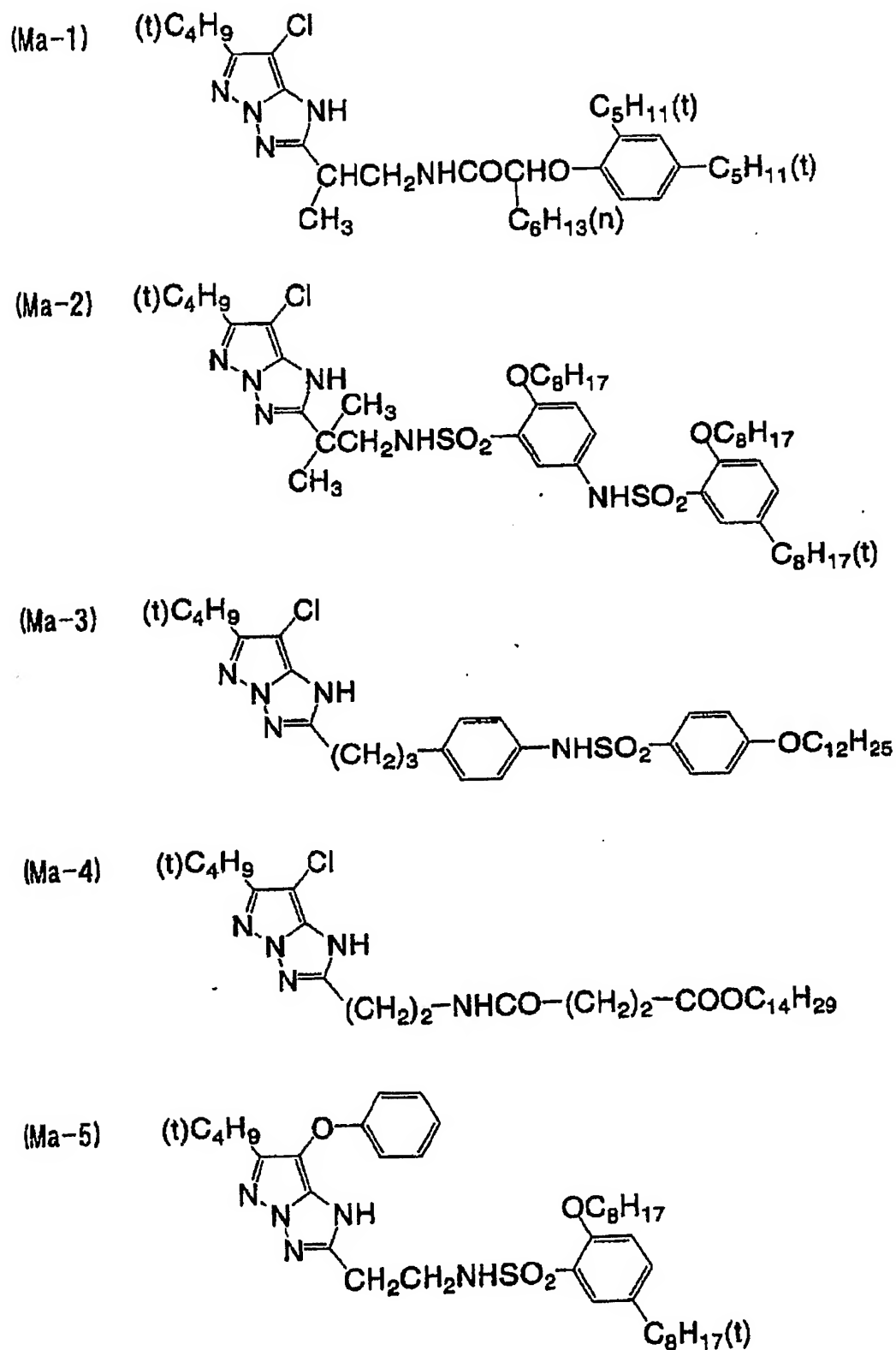
(一般式 (M-III) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および X は前述した一般式 (M-I) と同義であり、 R_4 は、一般式 (M-I) における R_1 、 R_2 、 R_3 と同義である。)

【0174】

一般式 (M-II) ~ (M-III) における基として好ましいものは以下の通りである。 X として好ましい基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、中でも塩素原子が好ましい。 R_1 ~ R_4 として好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、アニリノ基、アルコキシ基等が挙げられ、中でもアルキル基またはアリール基が好ましく、特に R_1 、 R_2 、 R_3 がメチル基で、 R_4 がアルキル基又はアリール基（これらは置換されているのが好ましい）が好ましい。最も好ましい R_4 は一般式 (M-II) においてはアリール基、一般式 (M-III) においてはアルキル基である。本発明に用いられるマゼンタカプラーは、同一層の感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり、0.001 ~ 1 モル、好ましくは 0.003 ~ 0.3 モルの範囲で使用される。カプラーの分子量は 600 以下が好ましい。一般式 (M-I) で表されるマゼンタカプラーの具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

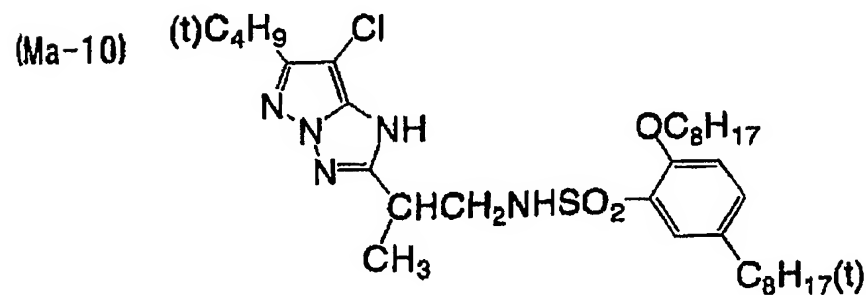
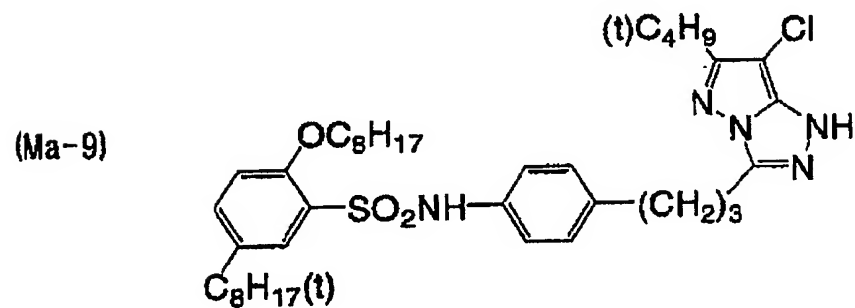
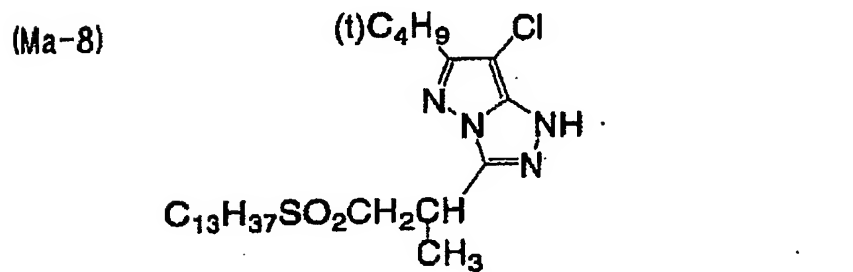
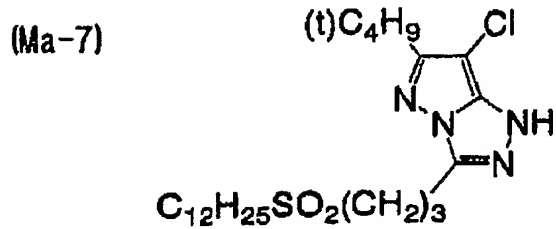
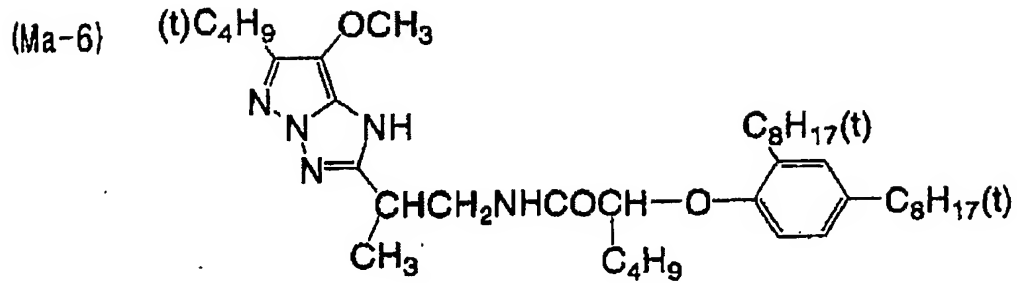
【0175】

【化 2 2】



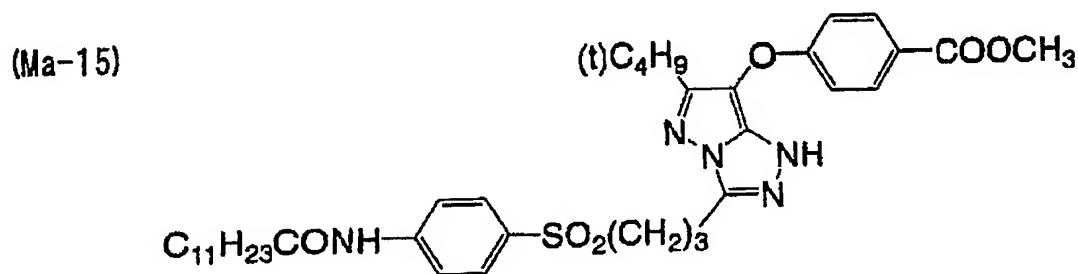
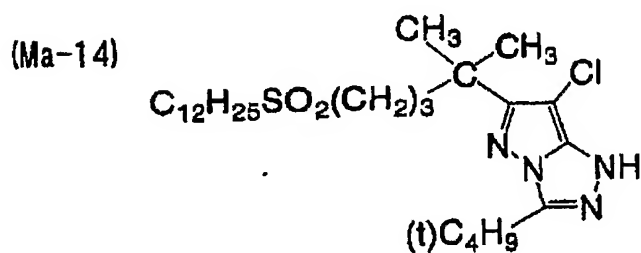
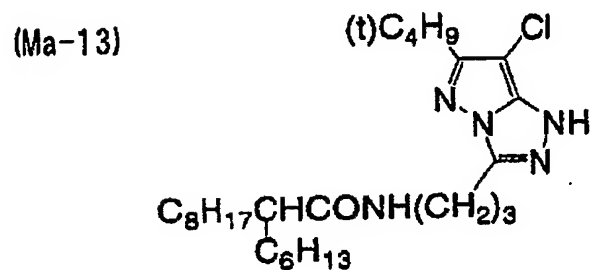
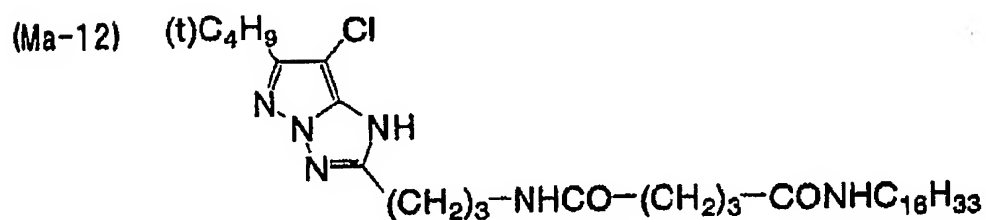
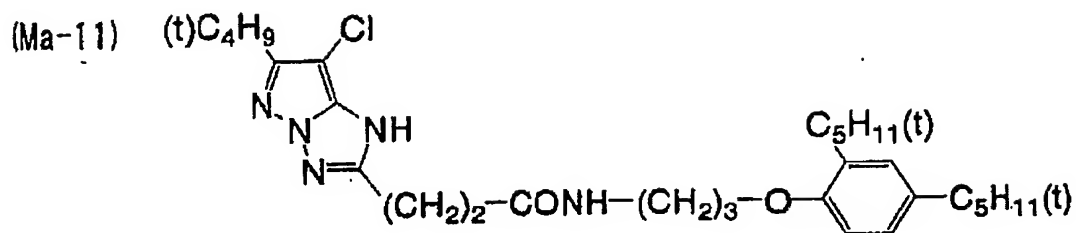
【0176】

【化 23】



【0177】

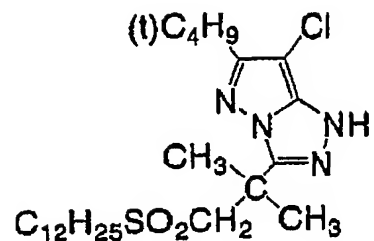
【化 24】



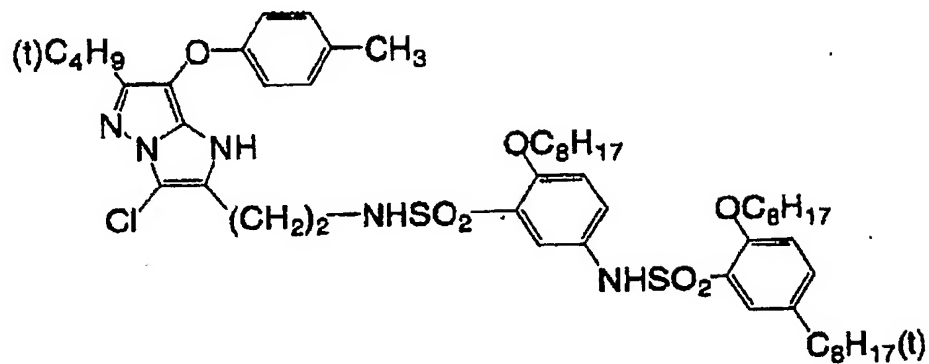
【0178】

【化 25】

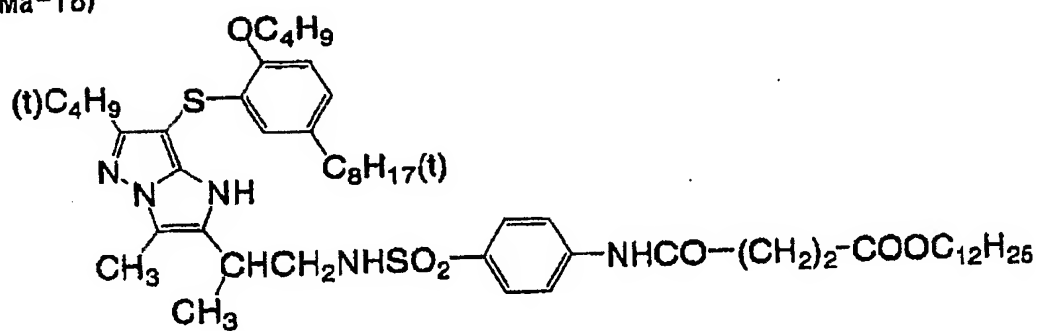
(Ma-16)



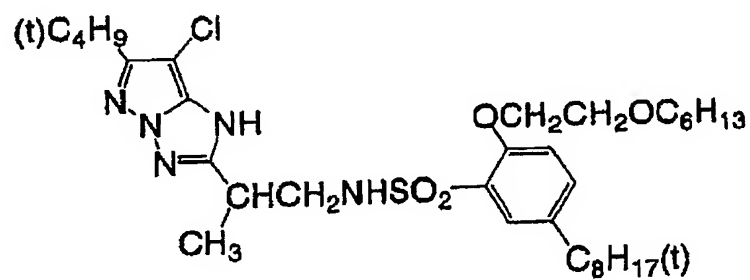
(Ma-17)



(Ma-18)

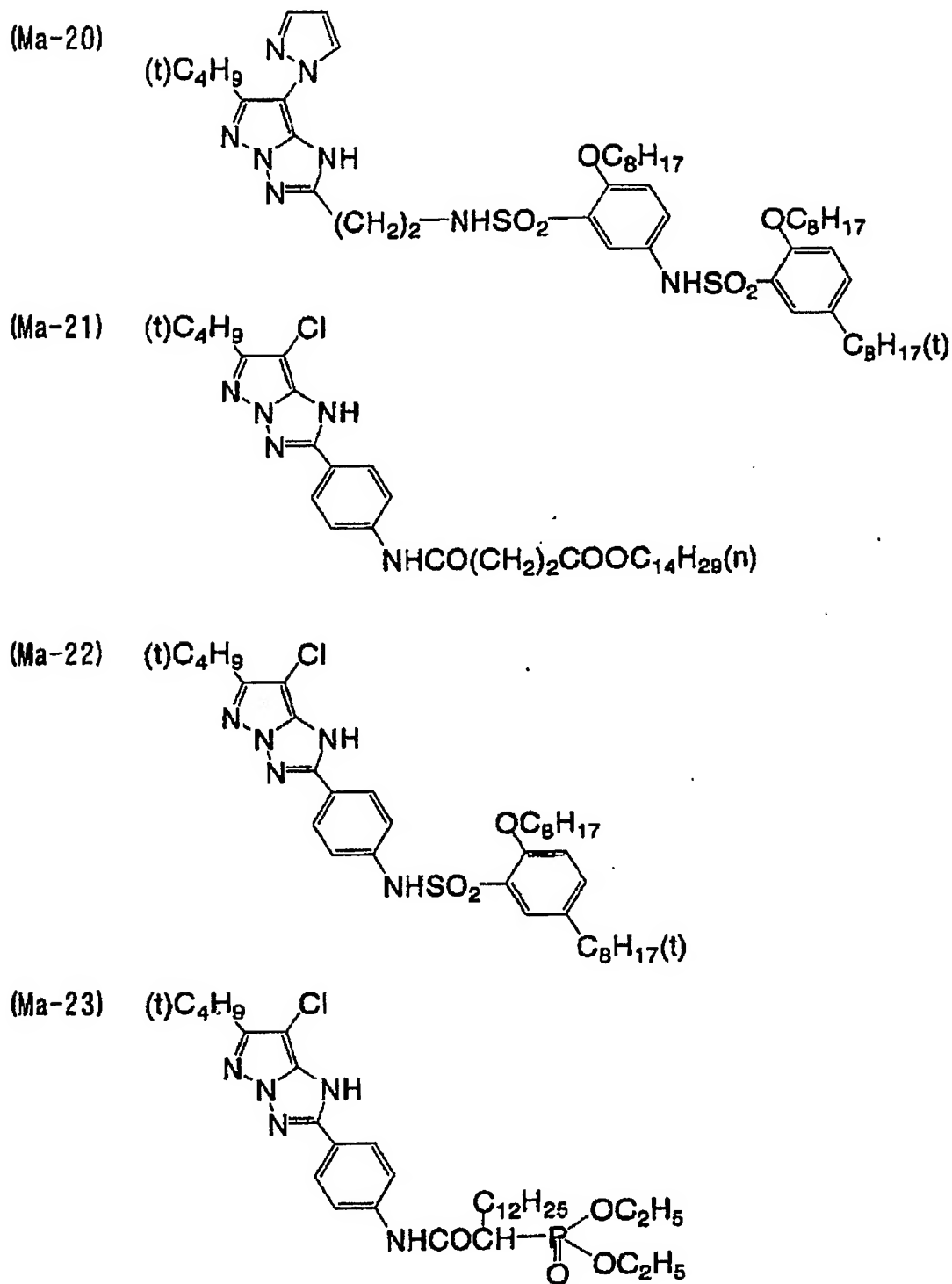


(Ma-19)



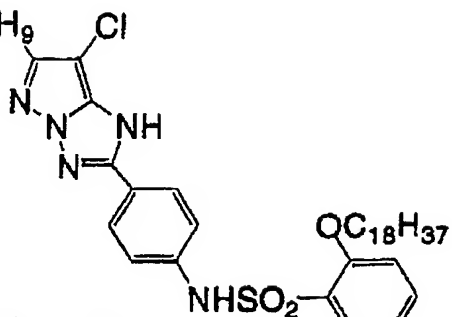
【0179】

【化 26】

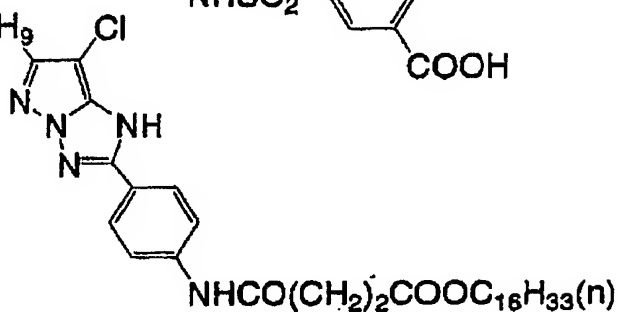


【0180】

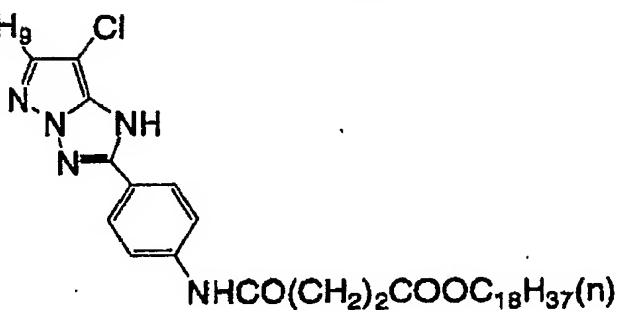
【化 27】

(Ma-24) (t)C₄H₉

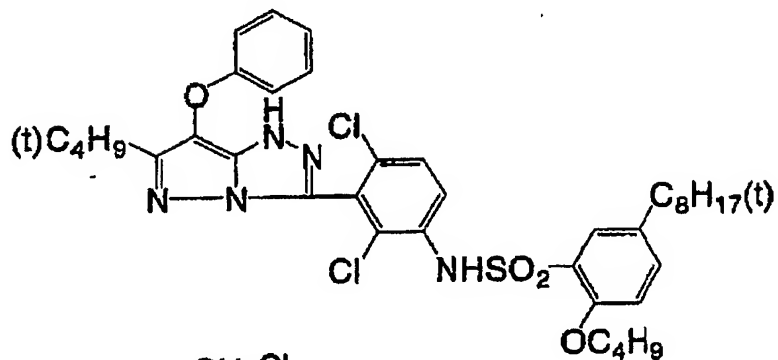
(Ma-25)

(t)C₄H₉

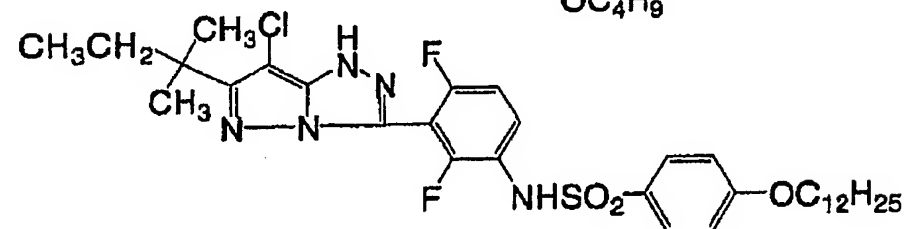
(Ma-26)

(t)C₄H₉

(Ma-27)

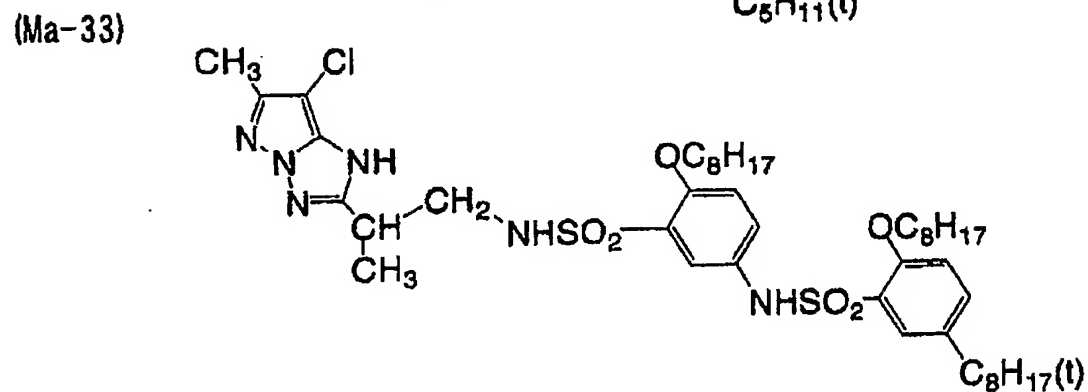
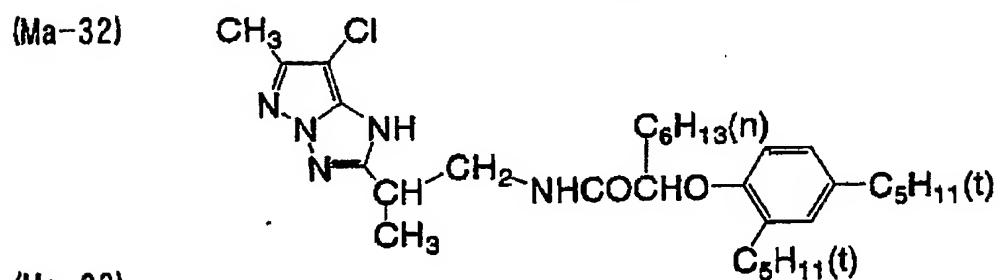
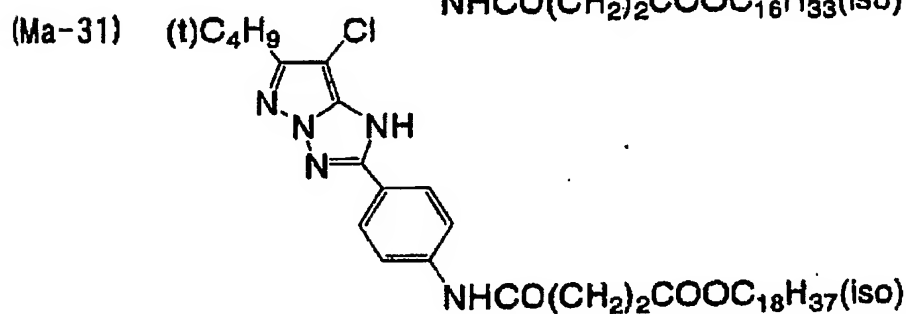
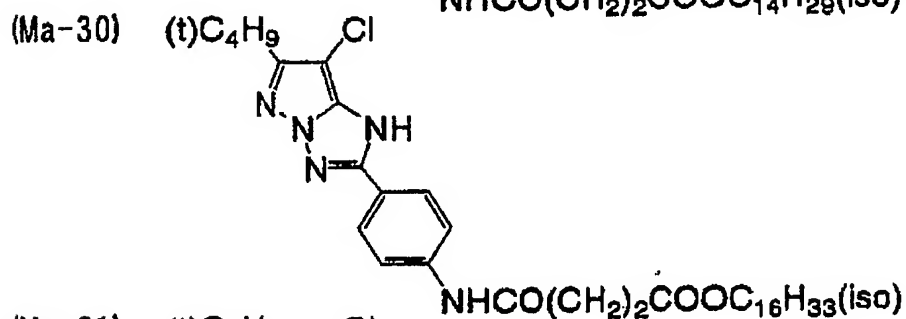
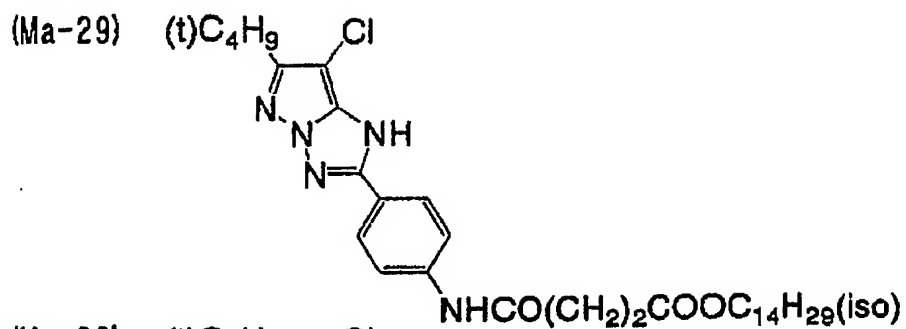


(Ma-28)



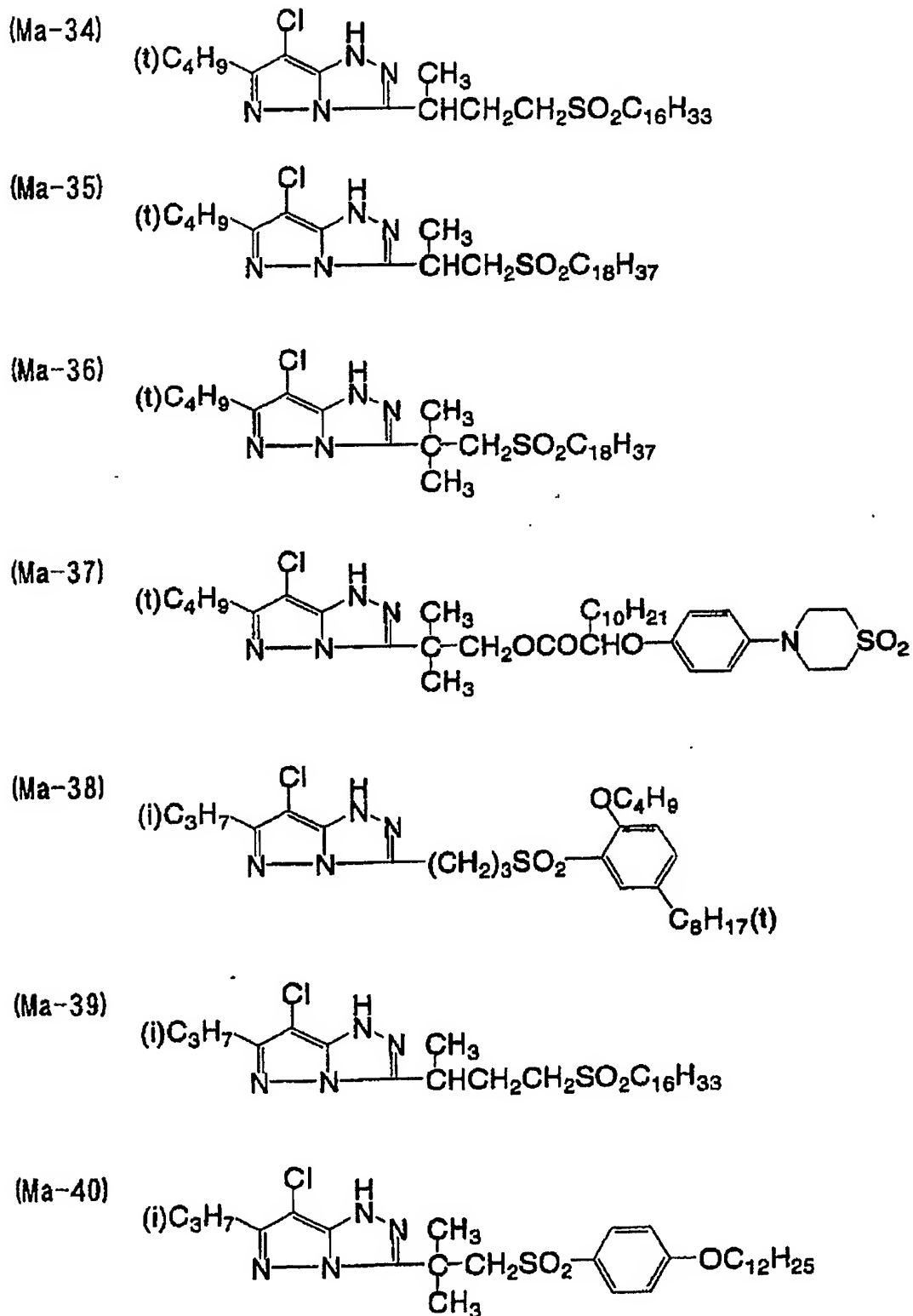
【0181】

【化 28】



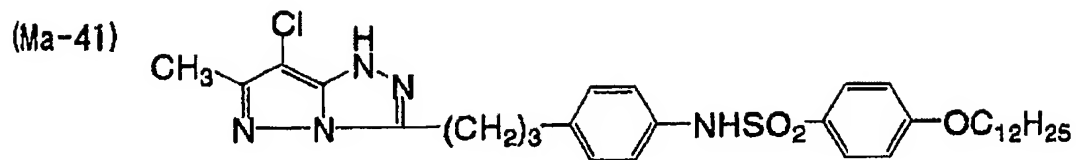
【0182】

【化 29】

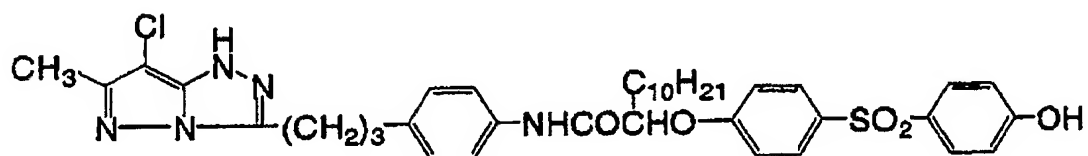


【0183】

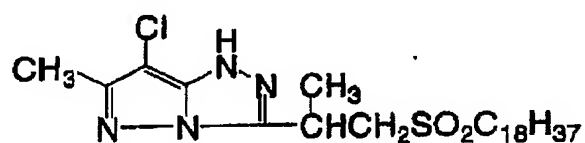
【化 30】



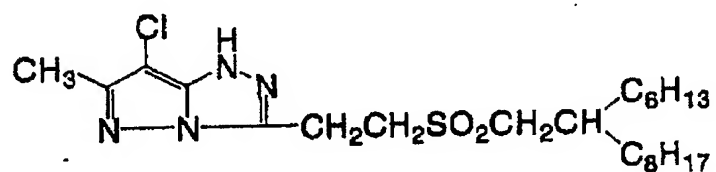
(Ma-42)



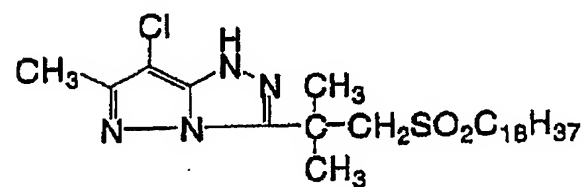
(Ma-43)



(Ma-44)

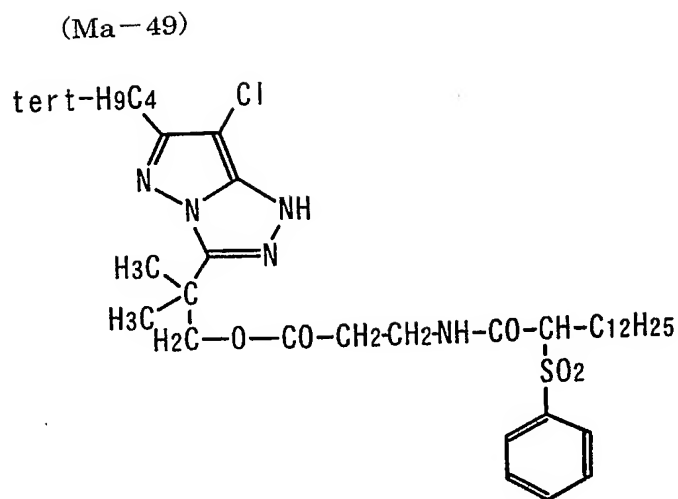
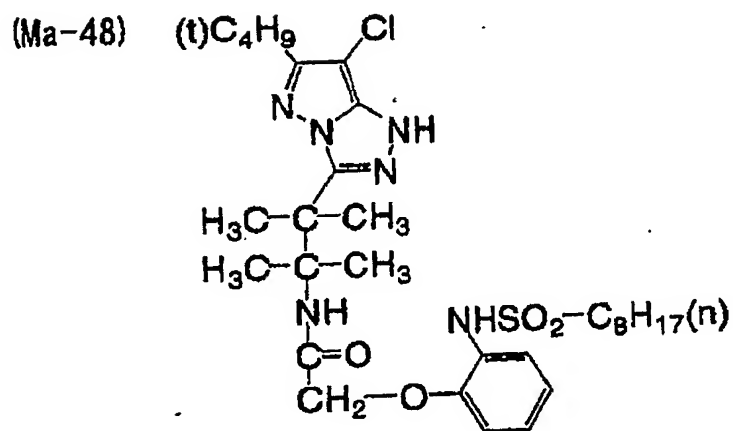
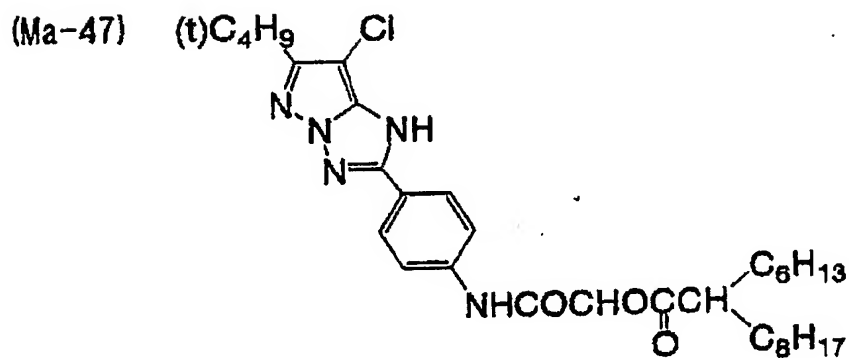
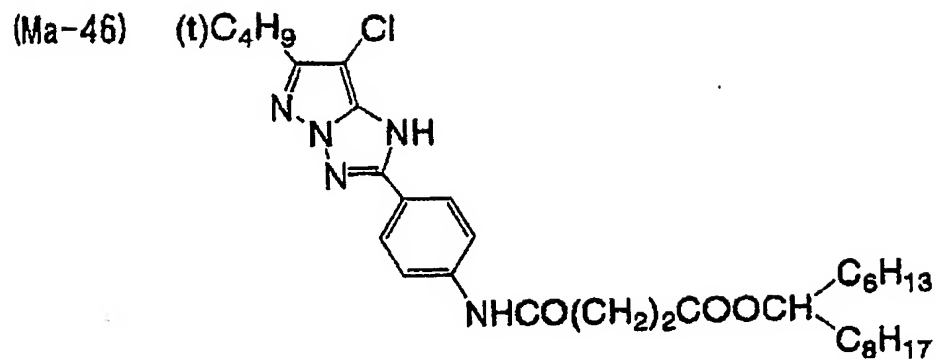


(Ma-45)



【0184】

【化 31】



【0185】

ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーである一般式 (M-I) で表される化合物は、ピラズロン型マゼンタカプラーよりも、不要なイエローやシアン成分を多く含むことがないので色純度が高く、白地の経時安定性にも良好であり、カラー画像を安定して得ることができる。

【0186】

感光材料に使用可能なイエロー色素形成カプラー (本明細書において、単に「イエローカプラー」という場合がある) としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許 EP 0447969 A1 号明細書に記載のアシル基に 3~5 員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許 EP 0482552 A1 号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第 953870 A1 号、同第 953871 A1 号、同第 953872 A1 号、同第 953873 A1 号、同第 953874 A1 号、同第 953875 A1 号の各明細書等に記載のピロール-2 又は 3-イルもしくはインドール-2 又は 3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第 5,118,599 号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーまたは特開 2003-173007 号公報に記載のアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が 1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0187】

感光材料に使用可能なカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で (又は不存在下で) ローダブラテックスポリマー (例えば米国特許第 4,203,716 号明細書) に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第 4,857,449 号明細書の第 7 欄~15 欄及び国際公開 WO 88/00723 号明細書の第 12 頁~30 頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0188】

感光材料には、公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許文献に記載のものが好ましい。

例えば、特開平 5-333501 号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO 98/33760 号明細書、米国特許第 4,923,787 号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平 5-249637 号、特開平 10-282615 号及び独国特許第 19629142 A1 号の各公報または明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液の pH を上げ、現像の迅速化を行う場合には独逸特許第 19618786 A1 号、欧州特許第 839623 A1 号、欧州特許第 842975 A1 号、独国特許 19806846 A1 号及び仏国特許第 2760460 A1 号の各明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0189】

感光材料には、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許文献に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は/及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭 46-3335 号、同 55-152776 号、特開平 5-197074 号、同 5-232630 号、同 5-307232 号、同 6-211813 号、同 8-53427 号、同 8-234364 号、同 8-239368 号、同 9-31067 号、同 10-115898 号、同 10-147577 号、同 10-182621 号、独国特許第 19739797 A 号、欧州特許第 711804 A 号及び特表平 8-501291 号の各公報または明細書等に記載さ

れている化合物を使用できる。

【0190】

感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5 ppm以下、更に好ましくは3 ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20 mg/m²以下、更に好ましくは10 mg/m²以下、最も好ましくは5 mg/m²以下である。

【0191】

感光材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0192】

感光材料には、塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0193】

感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。

感光材料に使用可能な写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルローズトリアセートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0194】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感光材料の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好しくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。耐水性樹脂層中に含有する蛍光増白剤の具体例としては、例えば、4,4'-ビス(ベンゾオキサゾリル)スチルベンや4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル)スチルベンおよびこれらの混合物などが挙げられる。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3質量%であり、更に好ましくは0.001~0.5質量%である。

【0195】

反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反

射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0196】

反射支持体としてさらに好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40～1.0 g/mlであることが好ましく、0.50～0.7 g/mlがより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは10～100 μmが好ましく、15～70 μmがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05～0.2が好ましく、0.1～0.15がさらに好ましい。

【0197】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5～50 μmが好ましく、10～30 μmがより好ましく、さらに密度が0.7～1.1 g/mlであることが好ましい。本発明の反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、EP0880065号、及びEP0880066号の各公報または明細書に記載されている例が挙げられる。

【実施例1】

【0198】

1. 感光材料試料の作製

（青感層乳剤Aの調製）

5.7質量%の脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水1.06リットルにNaClの10%溶液を46.3 mL加え、さらにH₂SO₄（1N）を46.4 mL添加し、さらに（X）で示される化合物を0.012 g添加した後に60℃に液温度を調整したところで、高速攪拌を行いながら、直ちに硝酸銀0.1モルとNaCl 0.1モルを10分間かけて反応容器中に添加した。引き続き、1.5モルの硝酸銀とNaCl溶液を60分間かけて初期添加速度に対し最終添加速度が、4倍になるように流量加速法で添加した。次に、0.2モル%の硝酸銀とNaCl溶液を一定添加速度で、6分間かけて添加した。このとき、NaCl溶液には、K₃IrCl₅（H₂O）を全銀量に対して5×10⁻⁷モルになる量添加して、アコ化イリジウムを粒子中にドーブした。

【0199】

さらに0.2モルの硝酸銀と0.18モルのNaCl並びに0.02モルのKBr溶液を6分間かけて添加した。このときハロゲン水溶液中に、全銀量に対して0.5×10⁻⁵モルに相当するK₄Ru(CN)₆とK₄Fe(CN)₆を各々溶解してハロゲン化銀粒子に添加した。

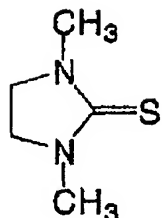
また、この最終段の粒子成長中に、全銀量に対し、0.001モルに相当するKI水溶液を反応容器中に1分間かけて添加した。添加開始の位置は、全粒子形成の93%が終了した時点から開始した。

その後40℃にて化合物（Y）の沈降剤を加え、pHを3.5付近に調整して脱塩、水洗を行った。

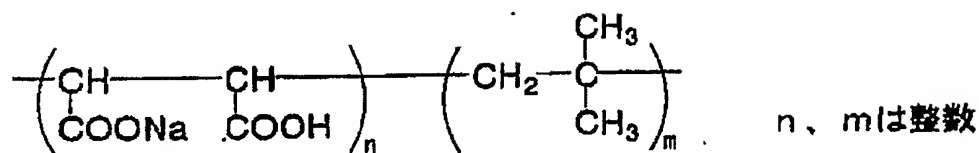
【0200】

【化 3 2】

化合物 X



化合物 Y



【0201】

脱塩水洗後の乳剤に、脱イオンゼラチンと NaCl 水溶液、並びに NaOH 水溶液を加え、50℃に昇温して pAg 7.6、pH 5.6 に調整した。

このようにして、塩化銀 98.9 モル%、臭化銀 1 モル%、沃化銀 0.1 モル% のハロゲン組成からなる、平均辺長 0.70 μm、辺長の変動係数 8% のハロゲン化銀立方体粒子を含むゼラチン得た。

【0202】

上記乳剤粒子を 60℃に維持して、分光増感色素-1 および 2 をそれぞれ 2.5×10^{-4} モル/Ag モルと 2.0×10^{-4} モル/Ag モル添加した。さらに、チオスルホン酸化合物-1 を 1×10^{-5} モル/Ag モル添加し、平均粒子径 0.05 μm の臭化銀 90 モル% 塩化銀 10 モル% で六塩化イリジウムをドープした微粒子乳剤を添加して、10 分間熟成した。さらに平均粒子径 0.05 μm の臭化銀 40 モル% 塩化銀 60 モル% の微粒子を添加し 10 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、1.3 モルに増加した。また六塩化イリジウムは、 1×10^{-7} モル/Ag モルドープされた。

【0203】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム 1×10^{-5} モル/Ag モルと金増感剤-1 を 2×10^{-5} モル添加した。そして直ちに、60℃に昇温し、引き続き 40 分間熟成し、そののち 50℃に降温した。降温後直ちに、メルカプト化合物-1, 2 をそれぞれ 6×10^{-4} モル/Ag モルになるように添加した。こののち 10 分間の熟成後、KBr 水溶液を銀に対して、0.008 モルになるように添加し、10 分間の熟成後、降温して収納した。

この様にして、高感側乳剤 A-1 を作製した。

【0204】

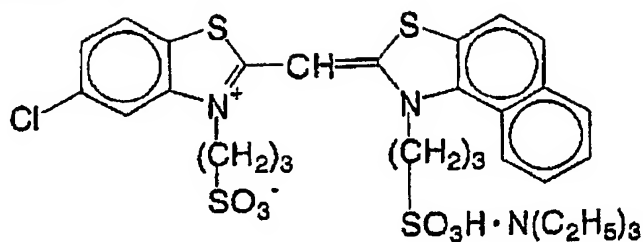
上記乳剤調製方法と粒子形成中の温度以外は、まったく同様にして、平均辺長 0.55 μm、辺長の変動係数 9% の立方体粒子を形成した。粒子形成中の温度は、55℃であった。

分光増感ならびに化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比 $0.7/0.55 = 1.27$ 倍）を行なった量で実施し、低感度側乳剤 A-2 を調製した。

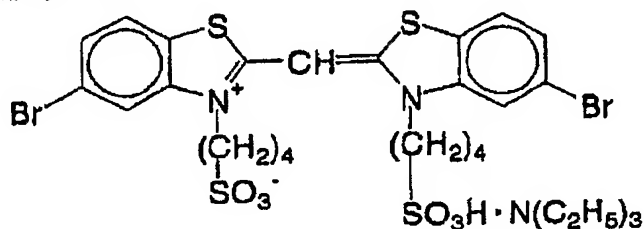
【0205】

【化 3 3】

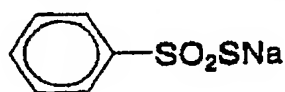
分光増感色素-1



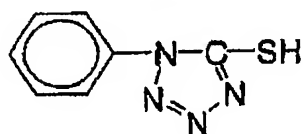
分光増感色素-2



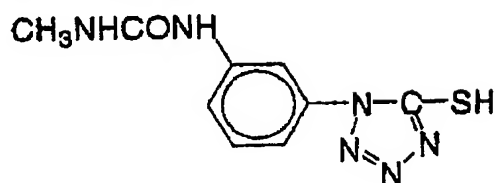
チオスルホン酸化合物-1



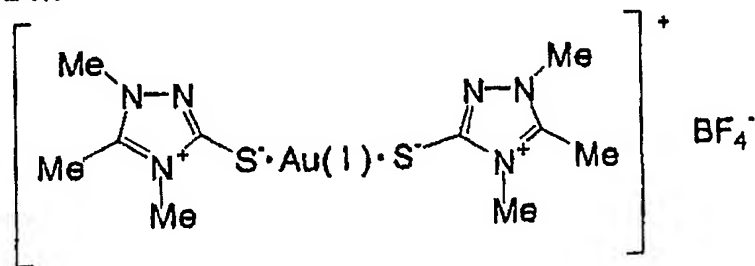
メルカプト化合物-1



メルカプト化合物-2



金増感剤-1



【0206】

(青感層乳剤Bの調製)

乳剤A-1の乳剤調製条件の中で、粒子形成時の温度を68℃にすることで、粒子サイズを平均辺長0.85μmにした。辺長の変動係数は、12%である。また粒子形成最終段のヨウダイオン導入を止めClイオンに置き換えた。従って粒子形成時終了時のハロゲ

ン組成は、塩化銀 99 モル%、臭化銀 1 モル%である。分光増感色素-1 および分光増感色素-2 の添加量は、乳剤 A-1 調製時の 1.25 倍にした。チオスルホン酸化合物-1 は等量使用した。

【0207】

化学増感は、以下の様に変更した。

平均粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ の臭化銀 90 モル%、塩化銀 10 モル% で六塩化イリジウムをドープした微粒子乳剤を添加して、10 分間熟成した。さらに平均粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ の臭化銀 40 モル%、塩化銀 60 モル% の微粒子を添加し 10 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、2.0 モル% に増加した。また六塩化イリジウムは、 2×10^{-7} モル/Ag モルドープされた。

【0208】

引き続き、チオ硫酸ナトリウム 1×10^{-5} モル/Ag モルを添加した。そして直ちに、 55°C に昇温し、引き続き 70 分間熟成し、そのうち 50°C に降温した。金増感剤は、添加しなかった。降温後直ちに、メルカプト化合物-1, 2 をそれぞれ 4×10^{-4} モル/Ag モルになるように添加した。このうち 10 分間の熟成後、KBr 水溶液を銀に対して、0.010 モルになるように添加し、10 分間の熟成後、降温して収納した。

この様にして高感側乳剤 B-1 を作製した。

【0209】

乳剤 B-1 と同様にして、ただし粒子形成時の温度を下げることで、平均辺長 $0.68 \mu\text{m}$ 辺長の変動係数 12 % の粒子を形成した。分光増感、化学増感剤は、表面積の比率を考慮して乳剤 B-1 に対し、1.25 倍とし、低感側乳剤 B-2 を作製した。

【0210】

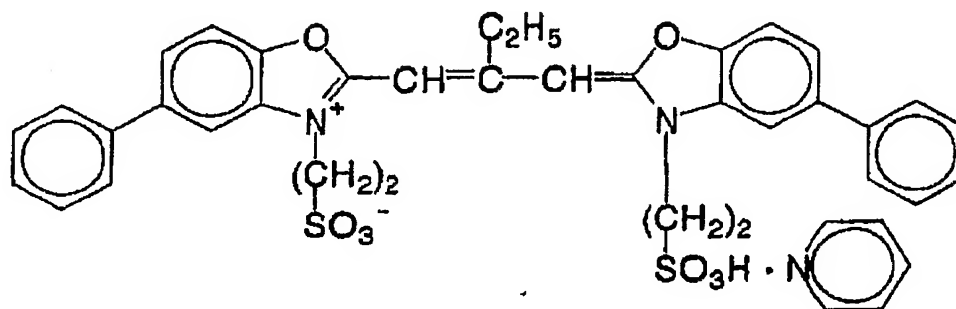
(緑感層乳剤 C の調製)

乳剤 A-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 A-1, 2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 C-1、低感側乳剤 C-2 を作製した。

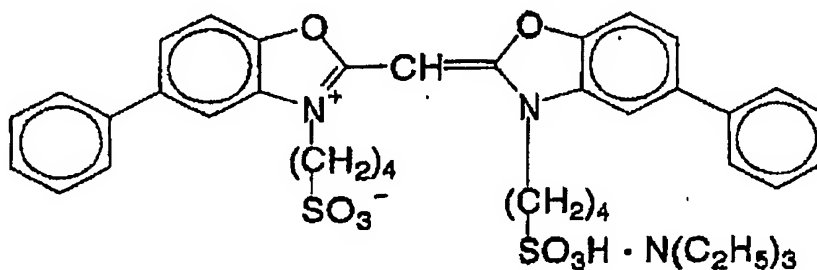
【0211】

【化34】

(増感色素 D)



(増感色素 E)



【0212】

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.40 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.30 \mu\text{m}$ である。その変動係数は、いずれも 8%であった。

増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加した。

【0213】

(緑感層乳剤Dの調製)

乳剤B-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤B-1、2の調製条件と同様にして高感側乳剤D-1、低感側乳剤D-2を作製した。粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.50 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.40 \mu\text{m}$ 、辺長の変動係数は、いずれも 10%である。増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 4.5×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 8.8×10^{-5} モル添加した。

【0214】

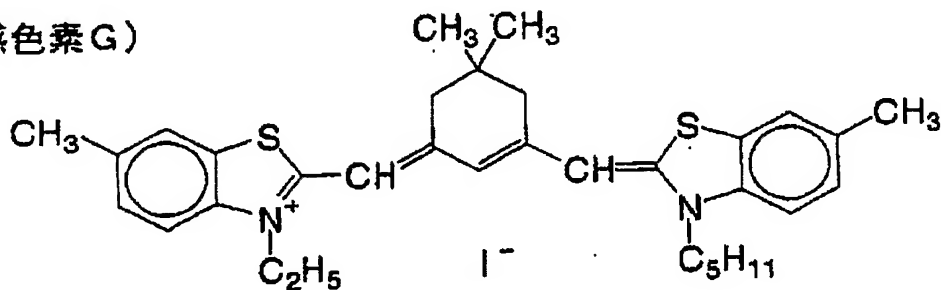
(赤感層乳剤Eの調製)

乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤A-1、2の調製条件と同様にして高感側乳剤E-1、低感側乳剤E-2を作製した。

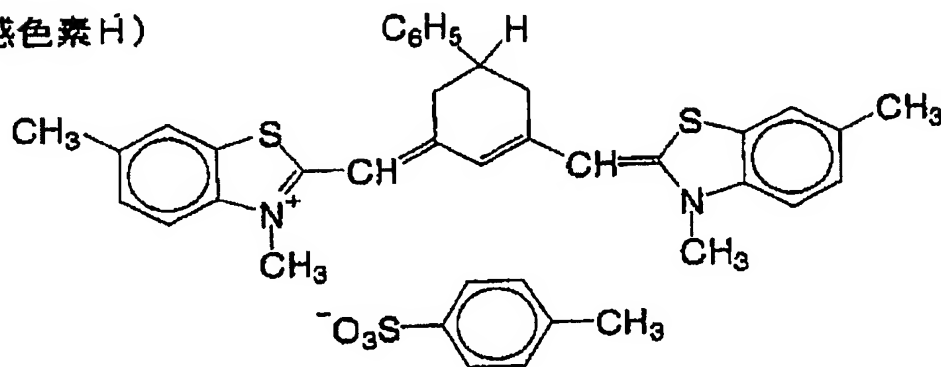
【0215】

【化35】

(増感色素G)



(増感色素H)



【0216】

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.38 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.32 \mu\text{m}$ であり、辺長の変動係数は、各々 9%と 10%であった。増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対

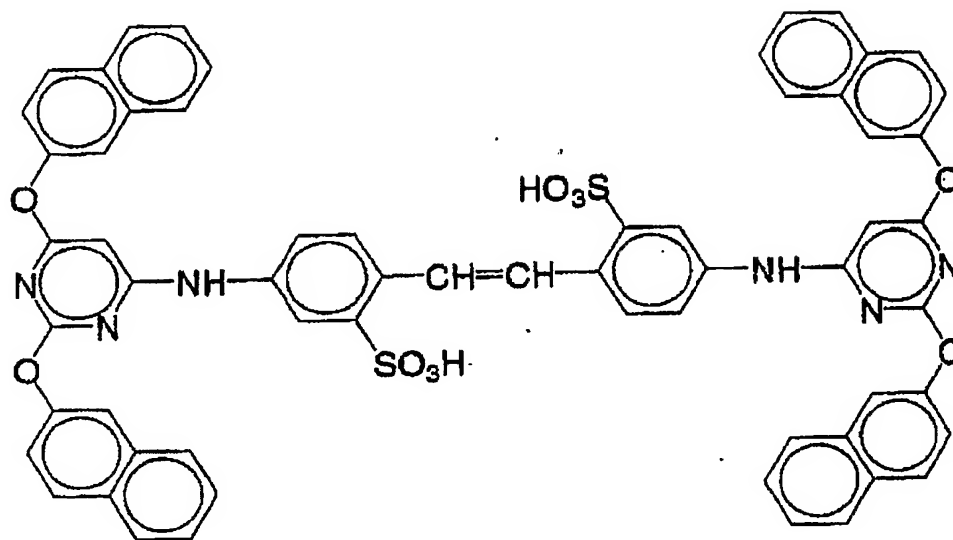
しては 1.0×10^{-5} モル添加した。

さらに、以下の化合物 I を赤感性乳剤層にハロゲン化銀 1 モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

【0217】

【化36】

(化合物 I)



【0218】

(赤感層乳剤 F の調製)

乳剤 B-1 と粒子形成時の温度を下げ並びに増感色素の種類を下記のごとく変える以外は、乳剤 B-1、2 の調製条件と同様にして高感側乳剤 F-1、低感側乳剤 F-2 を作製した。

粒子サイズは高感側が、平均辺長 $0.57 \mu\text{m}$ 、低感側が、平均辺長 $0.43 \mu\text{m}$ であり、辺長の変動係数は、各々 9% と 10% である。

増感色素 G および H をそれぞれ、ハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤に対しては 1.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 1.34×10^{-4} モル添加した。さらに、化合物 I を赤感性乳剤層にハロゲン化銀 1 モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

【0219】

— 第一層塗布液調製 —

イエローカプラー (Y-1) 27.6 g、色像安定剤 (ST-23) 31.5 g、クエン酸トリブチル 31.5 g、色像安定剤 (ST-24) 7.9 g、色像安定剤 (ST-16) 0.6 g、ピペリジノヘキソースレダクトン 0.1 g、及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 1.4 g の界面活性剤 (SF-1) と塩化カリウム 1.4 g を含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と前記乳剤 A-1、A-2 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0220】

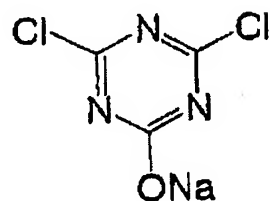
— 第二層～第七層塗布液調製 —

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に Ab-1、Ab-2、Ab-3、及び Ab-4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 60.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

【0221】

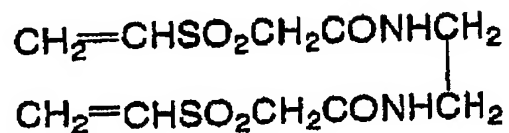
【化37】

(H-1) 硬膜剤

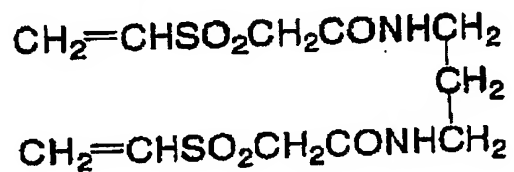


(ゼラチン当り 1.4質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



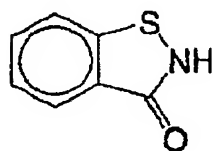
(H-3) 硬膜剤



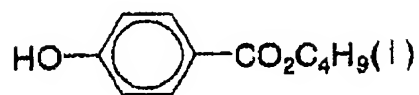
【0222】

【化 3 8】

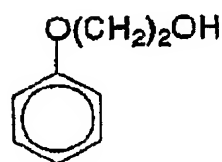
(A b - 1) 防腐剤



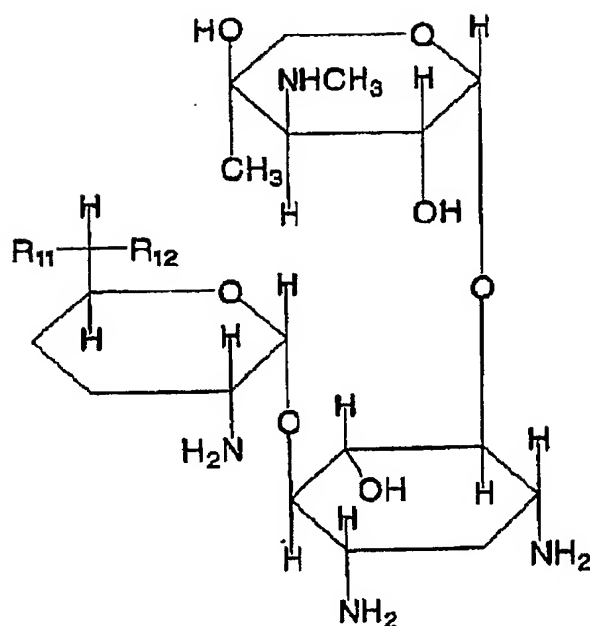
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R ₁₁	R ₁₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

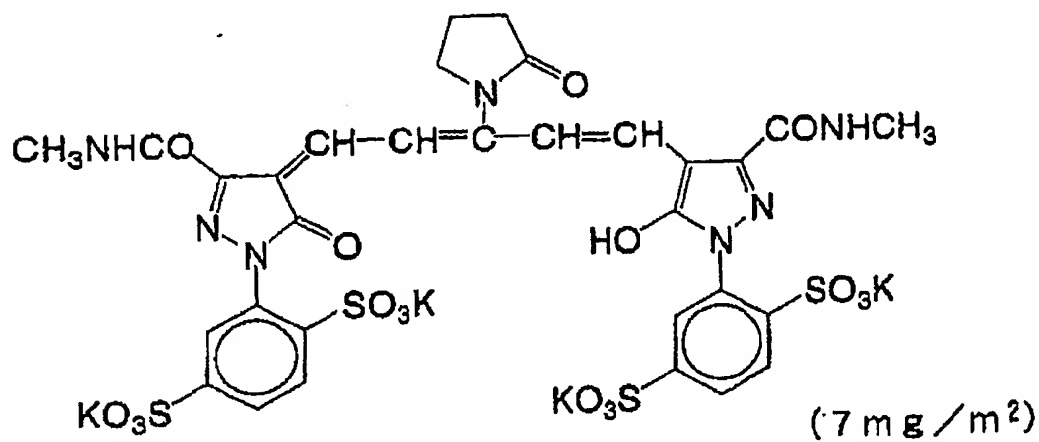
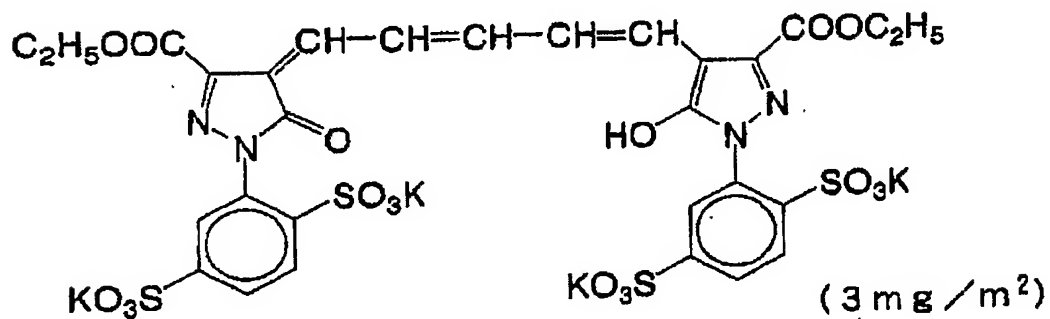
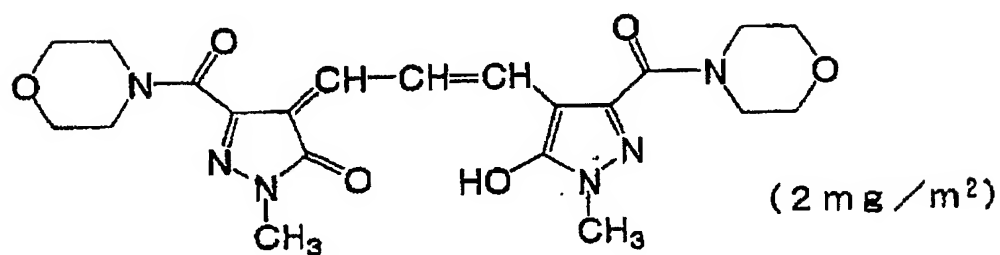
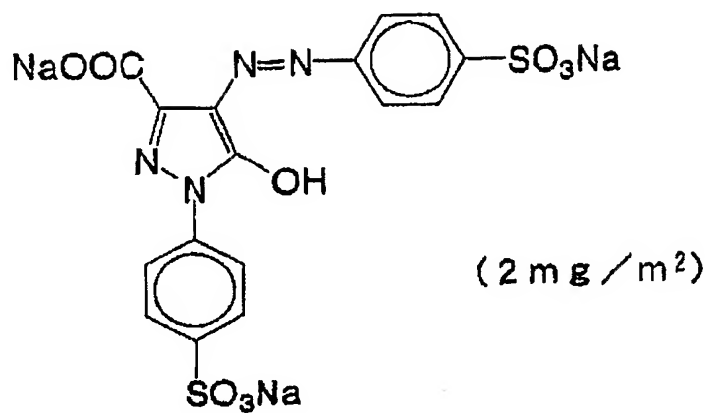
【0223】

また、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、第六層および第七層に、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。

また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量 1 : 1、平均分子量 200000 ~ 400000) を 0.05 g/m^2 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料 (カッコ内は塗布量を表す) を添加した。

【0224】

【化39】



【0225】

- 試料 101 の作製 -

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m^2) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 16 質量%、 ZnO ; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青、含有率 0.33 質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は $29.2 \text{ g}/\text{m}^2$]

【0226】

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 A (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A-1 と小サイズ乳剤 A-2 との 3 : 7 混合物 (銀モル比)。) 乳化物平均粒子サイズ $0.15 \mu\text{m}$ 。

	0.20
ゼラチン	1.31
イエローカプラー (Y-1)	0.42
色像安定剤 (ST-23)	0.48
クエン酸トリブチル	0.48
色像安定剤 (ST-24)	0.12
色像安定剤 (ST-16)	0.01
ピペリジノヘキソースレダクトン	0.002
界面活性剤 (SF-1)	0.02
塩化カリウム	0.02

【0227】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.75
混色防止剤 (ST-4)	0.10
溶媒 (リン酸ジウンデシル)	0.11
界面活性剤 (SF-1)	0.008

【0228】

第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 C (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1 : 3 混合物 (銀モル比)。) 乳化物平均粒子サイズ $0.25 \mu\text{m}$ 。

	0.10
ゼラチン	1.19
マゼンタカプラー (Ma-48)	0.21
オレイルアルコール	0.22
溶媒 (リン酸ジウンデシル)	0.11
色像安定剤 (ST-21)	0.04
色像安定剤 (ST-22)	0.28
界面活性剤 (SF-1)	0.023
塩化カリウム	0.02
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007

【0229】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0.75
混色防止剤 (ST-4)	0.11
溶媒 (リン酸ジウンデシル)	0.20
アクリルアミド/ト-ブチルアクリルアミド スルホネート共重合体	0.05

ビスービニルスルホニルメタン	0. 1 4
カテコールジスルホネート	0. 0 3

【0230】

第五層（赤感性乳剤層）

乳剤E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5：5混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0. 19 μm 。

	0. 1 9
ゼラチン	1. 3 6
シアンカプラー（IC-23）	0. 2 3
シアンカプラー（IC-24）	0. 0 2
紫外線吸収剤（UV-2）	0. 3 6
セバシン酸ジブチル	0. 4 4
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0. 1 5
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 5
界面活性剤（SF-1）	0. 0 5

【0231】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 8 2
紫外線吸収剤（UV-1）	0. 0 3 5
紫外線吸収剤（UV-2）	0. 2 0
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0. 0 8
界面活性剤（SF-1）	0. 0 1

【0232】

第七層（保護層）

ゼラチン	0. 6 4
Ludox社製のAM（商品名）（コロイダルシリカ）	0. 1 6
ポリジメチルシロキサン [DC200（商品名）]	0. 0 2
界面活性剤（SF-2）	0. 0 0 3
界面活性剤（SF-13）	0. 0 0 3
界面活性剤 Tergitol 15-S-5（商品名）	0. 0 0 2
界面活性剤（SF-1）	0. 0 0 8
界面活性剤 Aerosol OT（商品名）	0. 0 0 3

【0233】

以上のようにして試料101を作製した。

【0234】

－試料001の作製－

試料101に対して第三層と第五層の構成を以下のように変更して試料001を作製した。

第三層（緑感性乳剤層）

乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0. 25 μm 。

	0. 1 3
ゼラチン	1. 1 0
マゼンタカプラー（Ma-7）	0. 2 7
溶媒（リン酸ジブチル）	0. 0 8
溶媒（リン酸ジウンデシル）	0. 0 3
色像安定剤（ST-8）	0. 0 2
色像安定剤（ST-21）	0. 1 7
色像安定剤（ST-22）	0. 5 3
色素-2	0. 0 0 7

界面活性剤 (S F-1)	0.023
塩化カリウム	0.02
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007

【0235】

第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 E (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5 : 5 混合物 (銀モル比)) 乳化物平均粒子サイズ $0.19 \mu\text{m}$ 。

ゼラチン	0.18
シアンカプラー (C-1)	1.20
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.37
溶媒 (リン酸ジブチル)	0.24
溶媒 (酢酸 2 (2-ブトキシエトキシ) エチル)	0.36
色素-3	0.03
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.02
界面活性剤 (S F-1)	0.0005
	0.05

【0236】

一試料 002 の作製

試料 101 に対して、第三層及び第五層の構成を以下のように変更して試料 002 を作製した。

【0237】

第三層 (緑色感光性乳剤層)

乳剤 C (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C-1 と小サイズ乳剤 C-2 との 1 : 3 混合物 (銀モル比)) 乳化物平均粒子サイズ $0.25 \mu\text{m}$ 。

ゼラチン	0.12
マゼンタカプラー (E x M)	0.95
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.12
色像安定剤 (C p d-2)	0.03
色像安定剤 (C p d-6)	0.01
色像安定剤 (C p d-7)	0.08
色像安定剤 (C p d-8)	0.005
色像安定剤 (C p d-9)	0.01
色像安定剤 (C p d-10)	0.001
色像安定剤 (C p d-11)	0.001
色像安定剤 (C p d-20)	0.0001
溶媒 (S o l v-3)	0.01
溶媒 (S o l v-4)	0.06
溶媒 (S o l v-6)	0.12
溶媒 (S o l v-9)	0.05
	0.16

【0238】

第五層 (赤色感光性乳剤層)

乳剤 E (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E-1 と小サイズ乳剤 E-2 との 5 : 5 混合物 (銀モル比)) 乳化物平均粒子サイズ $0.19 \mu\text{m}$ 。

ゼラチン	0.15
シアンカプラー (E x C-1)	1.11
シアンカプラー (E x C-2)	0.11
シアンカプラー (E x C-3)	0.01
色像安定剤 (C p d-1)	0.04
	0.03

色像安定剤 (C p d-7)	0.002
色像安定剤 (C p d-9)	0.003
色像安定剤 (C p d-10)	0.001
色像安定剤 (C p d-14)	0.001
色像安定剤 (C p d-15)	0.18
色像安定剤 (C p d-16)	0.002
色像安定剤 (C p d-17)	0.001
色像安定剤 (C p d-18)	0.05
色像安定剤 (C p d-19)	0.04
色像安定剤 (UV-V)	0.10
溶媒 (S o l v-5)	0.19

【0239】

更に、メタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比1：1、平均分子量200000～400000）を0.05 g/m²添加した。

【0240】

－試料102の作製－

試料101に対して第三層と第五層の構成を以下のように変更して試料102を作製した。

第三層（緑感性乳剤層）

乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.25 μm。

	0.08
ゼラチン	1.25
マゼンタカプラー (M a-48)	0.21
オレイルアルコール	0.33
色像安定剤 (S T-21)	0.04
色像安定剤 (S T-22)	0.28
界面活性剤 (S F-1)	0.035
塩化カリウム	0.02
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0007

【0241】

第五層（赤感性乳剤層）

乳剤E（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤E-1と小サイズ乳剤E-2との5：5混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.19 μm。

	0.14
ゼラチン	1.36
シアンカプラー (I C-23)	0.30
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.36
セバシン酸ジブチル	0.44
溶媒（トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート）	0.15
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0.0005
界面活性剤 (S F-1)	0.05

【0242】

－試料103の作製－

試料102に対して第三層の構成を以下のように変更して試料103を作製した。

第三層（緑感性乳剤層）

乳剤C（金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤C-1と小サイズ乳剤C-2との1：3混合物（銀モル比）。）乳化物平均粒子サイズ0.25 μm。

	0.08
ゼラチン	1.25

マゼンタカプラー (E x M)	0. 1 5
オレイルアルコール	0. 5 5
色像安定剤 (S T-2 1)	0. 0 4
色像安定剤 (S T-2 2)	0. 2 8
界面活性剤 (S F-1)	0. 0 4 0
塩化カリウム	0. 0 2
ナトリウムフェニルメルカプトテトラゾール	0. 0 0 0 7

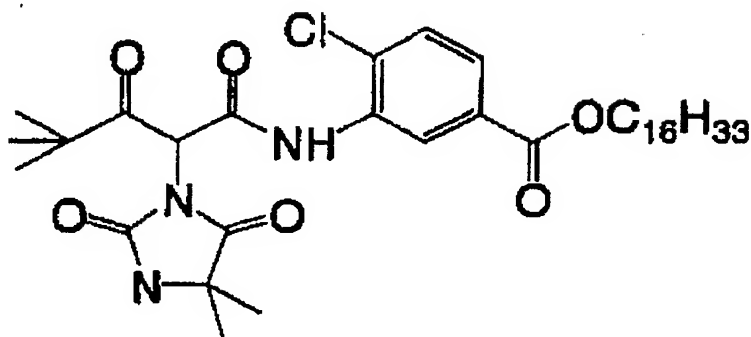
【0243】

以下、上記各試料で用いた化合物を示す。

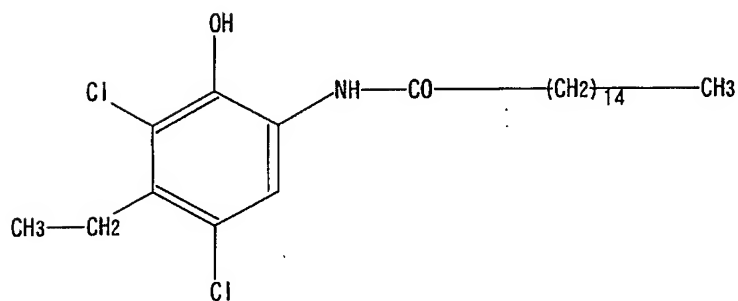
【0244】

【化40】

Y-1



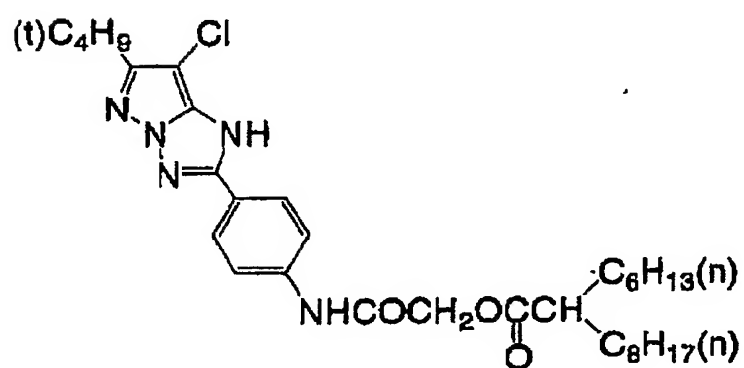
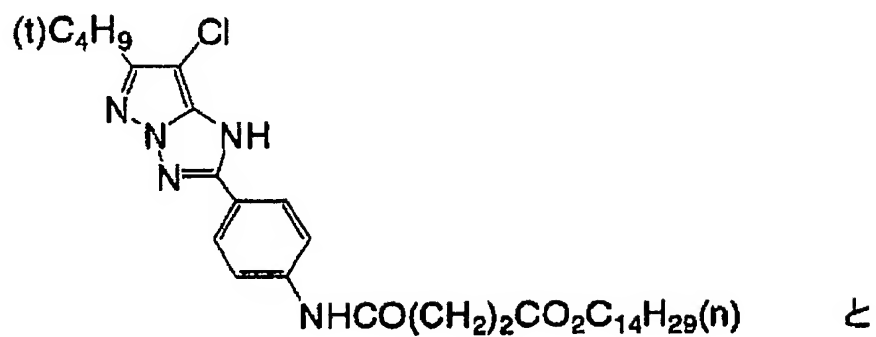
C-1



【0245】

【化 4 1】

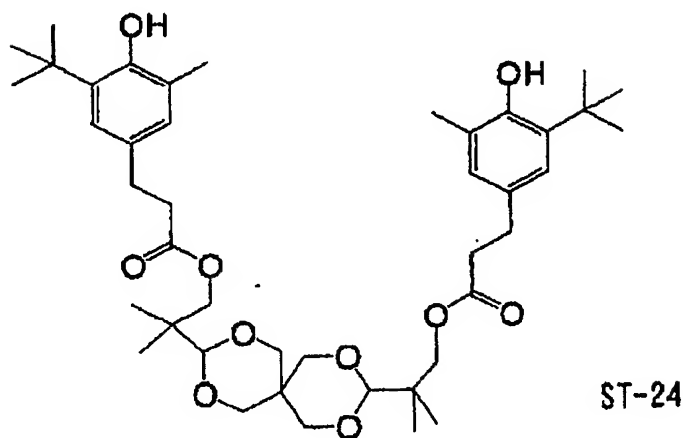
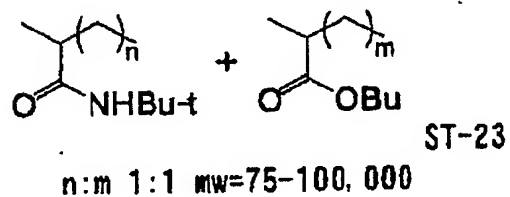
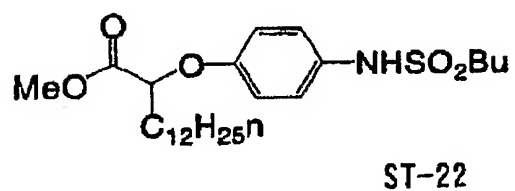
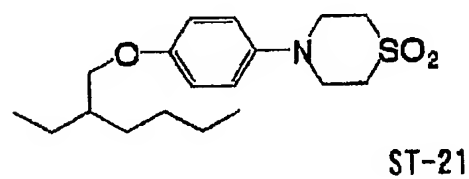
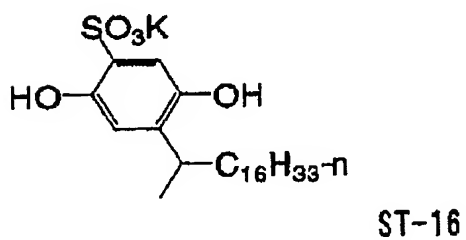
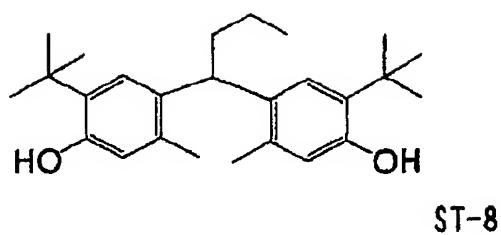
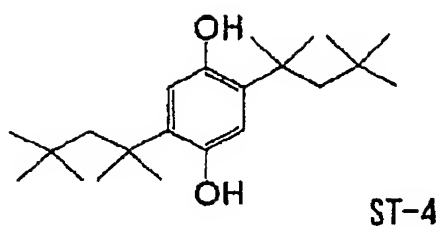
(E×M) マゼンタカブラー



50 : 50 混合物 (モル比)

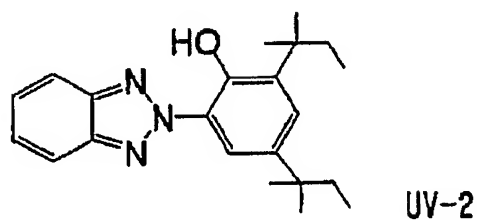
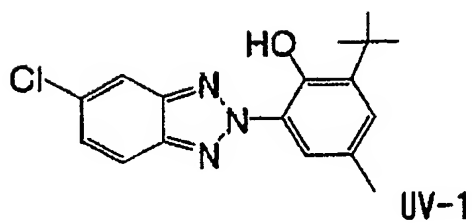
【0 2 4 6】

【化 4 2】



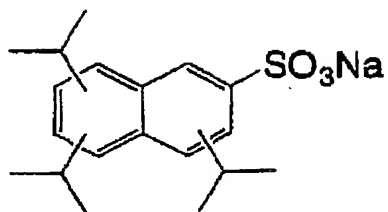
【0247】

【化 4 3】

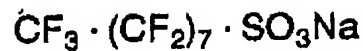


【0248】

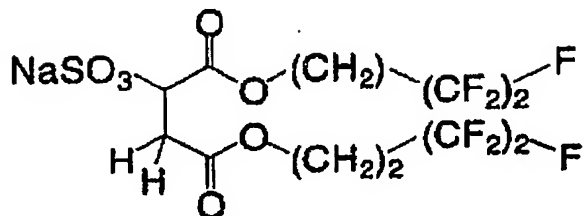
【化 4 4】



SF-1



SF-2

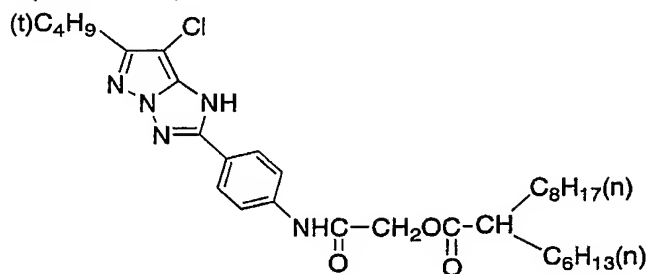


SF-13

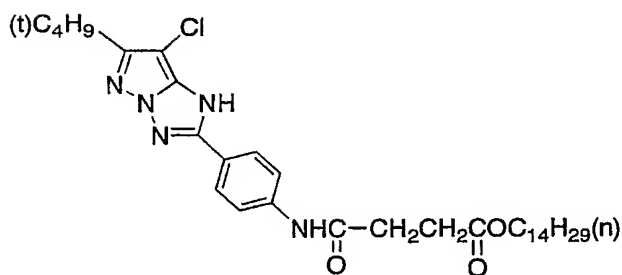
【 0 2 4 9】

【化 4 5】

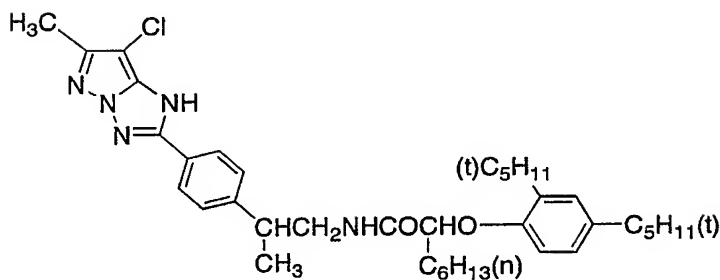
(E x -M) マゼンタカプラー



と



と

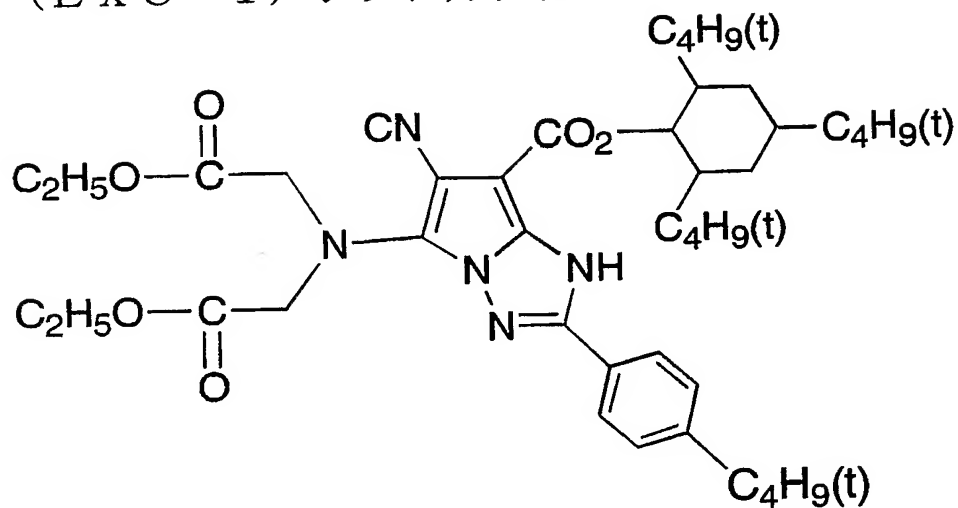


の 40 : 40 : 20 混合物(モル比)

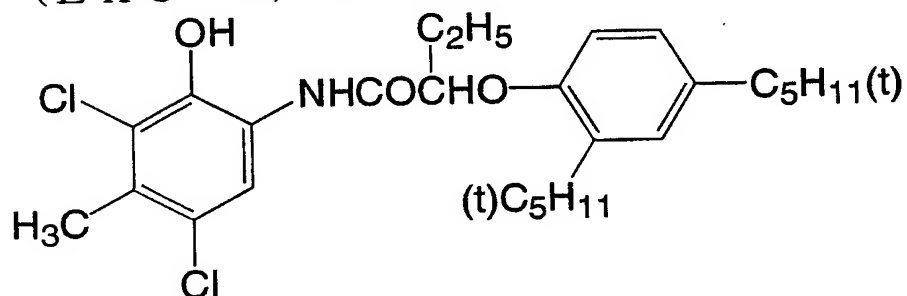
【 0 2 5 0】

【化 46】

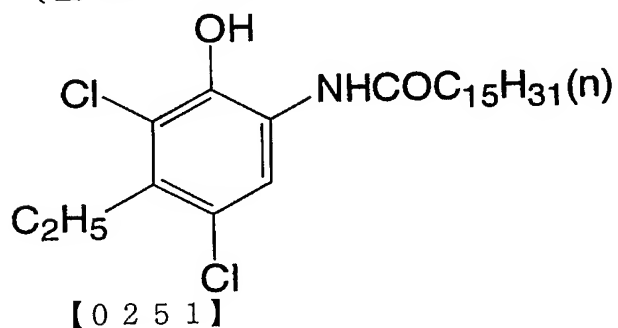
(E x C - 1) シアンカプラー



(E x C - 2) シアンカプラー

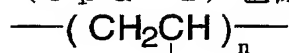


(E x C - 3) シアンカプラー



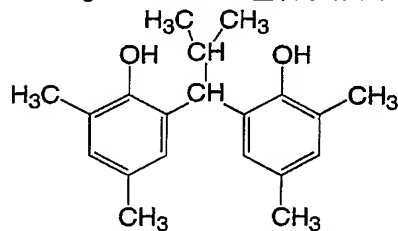
【化 4 7】

(C p d - 1) 色像安定化剤

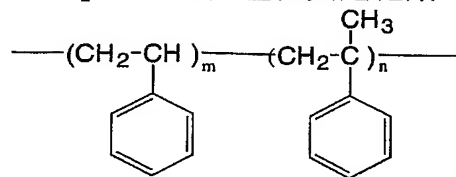


数平均分子量 6 0 , 0 0 0

(C p d - 2) 色像安定化剤



(C p d - 6) 色像安定化剤

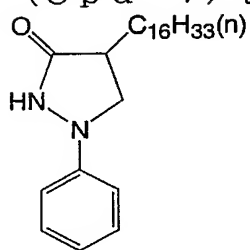


数平均分子量 6 0 0 , $m/n = 10/90$

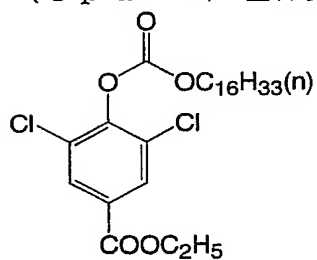
【 0 2 5 2 】

【化 48】

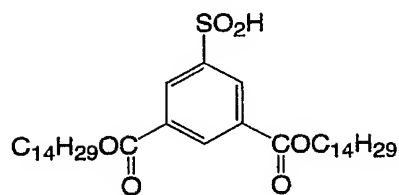
(Cpd-7) 色像安定化剤



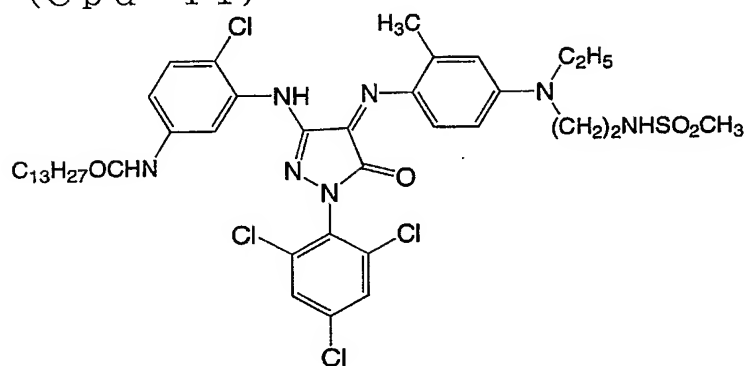
(Cpd-9) 色像安定化剤



(Cpd-10) 色像安定化剤



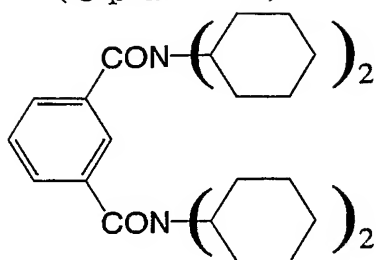
(Cpd-11)



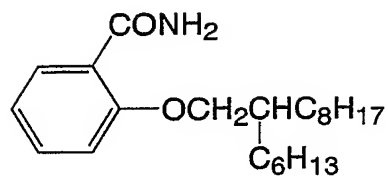
【0253】

【化 49】

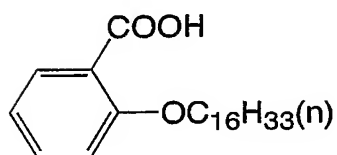
(Cpd-14)



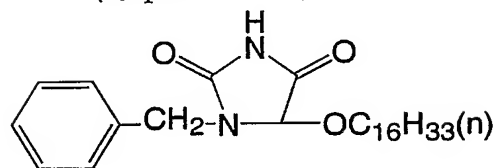
(Cpd-15)



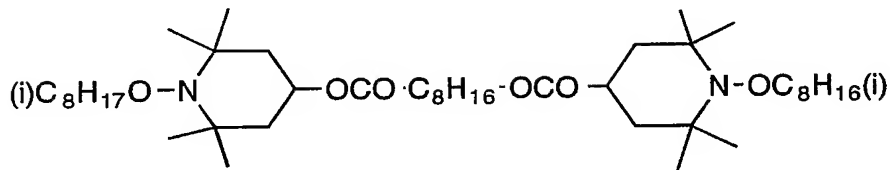
(Cpd-16)



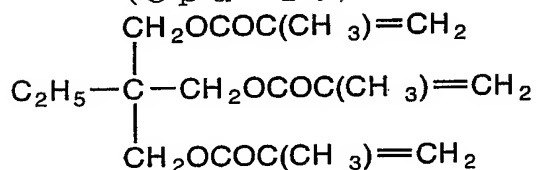
(Cpd-17)



(Cpd-18)



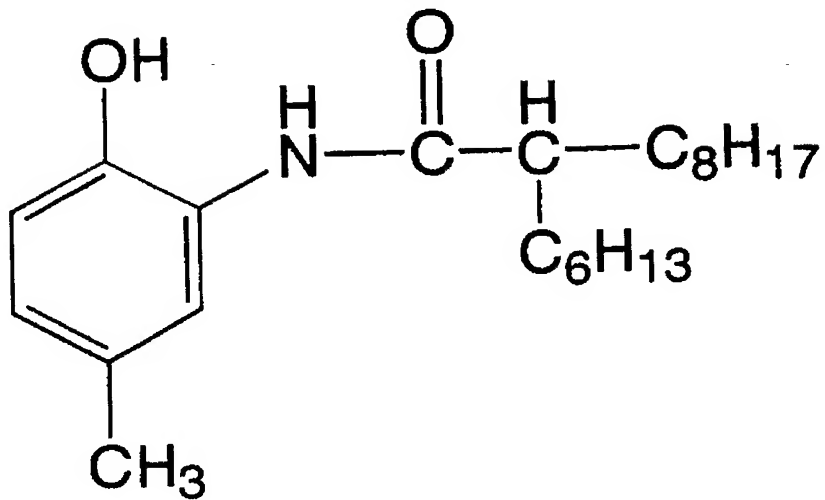
(Cpd-19)



【0254】

【化50】

(C p d - 20)



(C p d - 23)

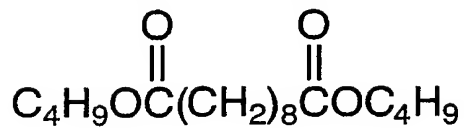
日本化薬株式会社製 (商品名)

KAYARAD DP CA-30

【0255】

【化 5 1】

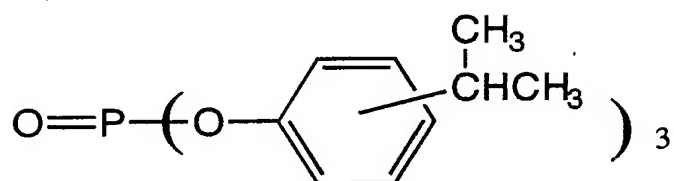
(S o l v - 3)



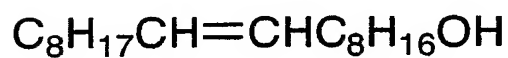
(S o l v - 4)



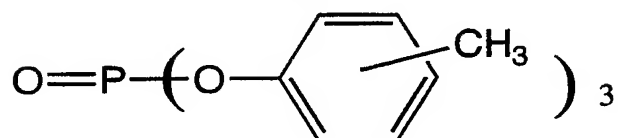
(S o l v - 5)



(S o l v - 6)



(S o l v - 9)

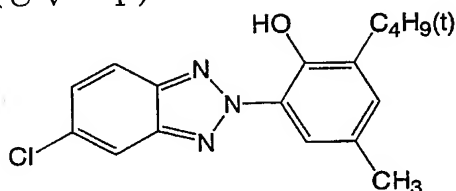


【 0 2 5 6 】

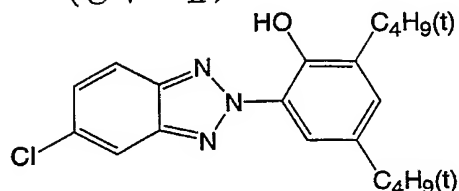
【化 5 2】

UV-A : (UV-I) / (UV-IV) / (UV-V) = 1 / 7 / 2 の混合物 (質量比)

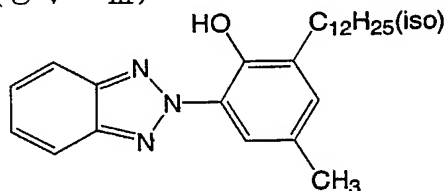
(UV-I)



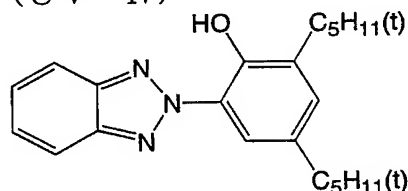
(UV-II)



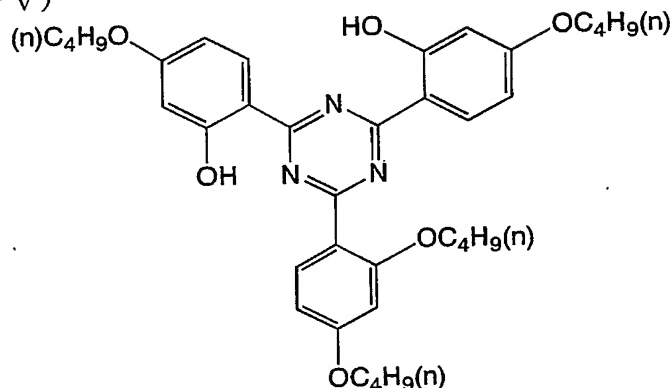
(UV-III)



(UV-IV)



(UV-V)



【0257】

感光材料試料 101、102、103、104 のそれぞれについて、第三層のマゼンタカプラーと第五層のシアンカプラーを等モルになるように表 2 に示したカプラーに置換し、更に総塗設銀量も表 2 に示されるように変更した試料 101-1~8、102-1、102-2、103-1~4 を作成した。銀総塗設量の変更は、001、101、102、103、104 の各層に塗設された銀量の比率で均等に変更した。

各試料を用いて次の現像処理試験を行なった。

【0258】

ー発色現像処理 Aー

各試料は、塗布後 127 mm 幅のロール状に加工し、25℃-55%RH 10 日で保存した後に、上記感光材料試料を、富士写真フイルム (株) 製ミニラボプリンタープロセッサ フロンティア 330 (商品名) を用いてシート状にカットした後に、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像タンク液量の 3 倍量を補充するまで連続処理を行った。この処理を処理 A と呼ぶ。なお、フロンティア 330 の搬送速度を 27.9 mm/秒に設定し、可変に出来るように改造した。更に、カラー発色現像、漂白定着処理槽及びリンス処理の処理ラックを以下の処理時間条件を満たせるように改造した。本プロセッサのリンス (1) と (2)、(2) と (3)、(3) と (4) のラック間は、フロンティア 330 同

様に空中搬送となる。

【0259】

<現像処理条件-A>

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	43.0℃	25秒	45ml/m ²
漂白定着	40.0℃	25秒	補充液A 17.5ml/m ² 補充液B 17.5ml/m ²
リンス(1)	45.0℃	5秒	—
リンス(2)	45.0℃	5秒	—
リンス(3)	45.0℃	5秒	—
リンス(4)	45.0℃	5秒	175ml/m ²
乾燥	80℃	20秒	

【0260】

<カラー現像液>

	タンク液	補充液
陽イオン交換水	800ml	800ml
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業(株)製、商品名)	0.05g	0.05g
水酸化カリウム	4.0g	9.0g
水酸化ナトリウム	2.0g	6.0g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
タイロン	0.5g	0.5g
塩化カリウム	9.0g	—
臭化ナトリウム	0.036g	—
P-1(下記化合物)	1.5g	2.9g
S-1(下記化合物)	3.5g	9.0g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	15.0g	15.0g
亜硫酸ナトリウム	0.2g	0.2g
m-カルボキシスルフィン酸	2.0g	3.6g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート エチル)ヒドロキシルアミン	5.0g	10.8g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン ・3/2硫酸塩・1水塩	6.7g	17.3g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(25℃/水酸化カリウム、硫酸にて調整)	10.12	10.26

【0261】

<漂白定着液>

	タンク液	補充液A	補充液B
水	650ml	300ml	300ml
チオ硫酸アンモニウム(750g/l)	97.0ml	—	376.0ml
重亜硫酸アンモニウム液(65%)	13.0g	—	185.5ml
亜硫酸アンモニウム	21.0g	—	—
エチレンジアミン四酢酸(III) アンモニウム	37.0g	184.0g	—
エチレンジアミン四酢酸	1.6g	0.4g	10.0g
m-カルボキシスルフィン酸	3.0g	14.0g	—
硝酸	5.2g	25.0g	—
コハク酸	6.7g	33.0g	—
イミダゾール	1.3g	—	—

アンモニア水 (27%)	3.4 g	—	36.0 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml	1000 ml
pH			
(25℃/アンモニア、硝酸調整)	5.9	2.5	5.75

【0262】

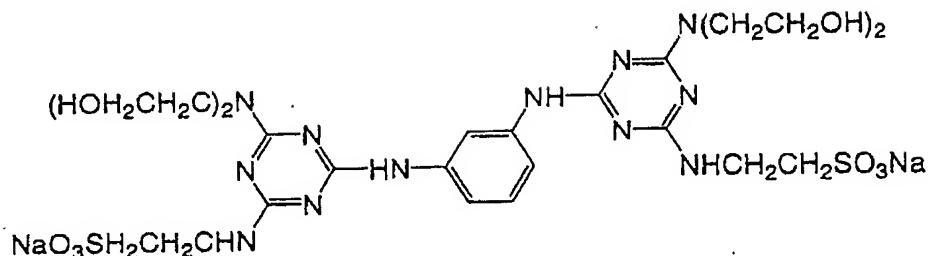
<リンス> タンク液と補充液共通

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g
脱イオン水 (導電率 5 μ S/cm 以下)	1000 ml

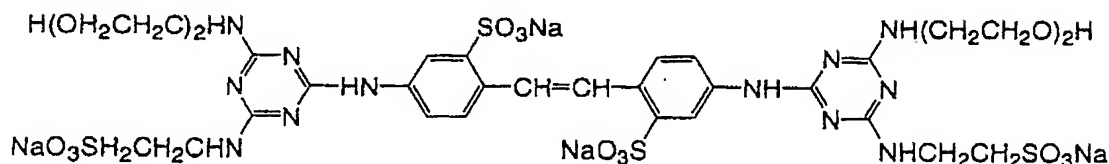
【0263】

【化53】

P-1



S-1



【0264】

発色現像処理A同様に下記発色処理Bを行い処理間での比較を行った。

—発色現像処理B—

発色現像処理Aと同じく、塗布後127mm幅のロール状に加工し、25℃-55%RHで10日で保存した各感光材料試料は、前述の図1に示すデジタルミニラボを用いて標準的な写真画像を露光した。その後下記の処理工程（シート搬送速度は45mm/秒）にて発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。

【0265】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	43.0℃	17.8秒	45mL
漂白定着	40.0℃	17.8秒	35mL
リンス(1)	45.0℃	5.4秒	—
リンス(2)	45.0℃	2.7秒	—
リンス(3)	45.0℃	2.7秒	—
リンス(4)	45.0℃	5.5秒	175mL
乾燥	80℃	26秒	

(注)

* 感光材料1m²あたりの補充量

**富士写真フイルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50D(商品名)をリンス(3)に装着し、リンス(3)からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同槽で送られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮液はリンス

ス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

***上記乾燥工程の時間は、リンス後のスクイズ時間3秒、乾燥風吹き付け時間13秒、および乾燥部出口までの搬送時間10秒の合計からなる。

【0266】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
蛍光増白剤 (FL-3)	4.0g	8.0g
残色低減剤 (SR-1)	3.0g	5.5g
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0g	10.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.10g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン—		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート		
エチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	14.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン		
・3/2硫酸塩・モノハイドレード	7.0g	19.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH(25℃、硫酸とKOHで調整)	10.25	12.6

【0267】

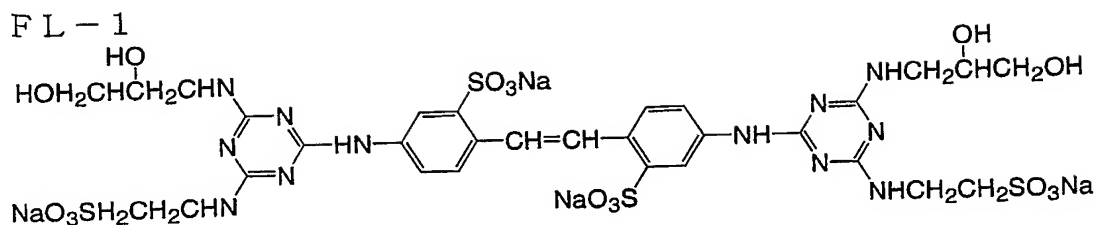
[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL
チオ硫酸アンモニウム	107mL	214mL
(750g/L)		
コハク酸	29.5g	59.0g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)		
アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン4酢酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	17.5g	35.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて全量	1000mL	1000mL
pH	6.00	6.00
(25℃、硝酸とアンモニア水で調整)		

【0268】

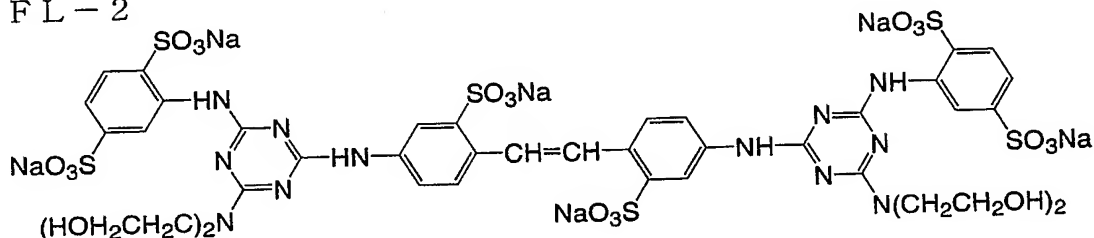
[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水(電導度5μS/cm以下)	1000mL	1000mL
pH(25℃)	6.5	6.5

【0269】

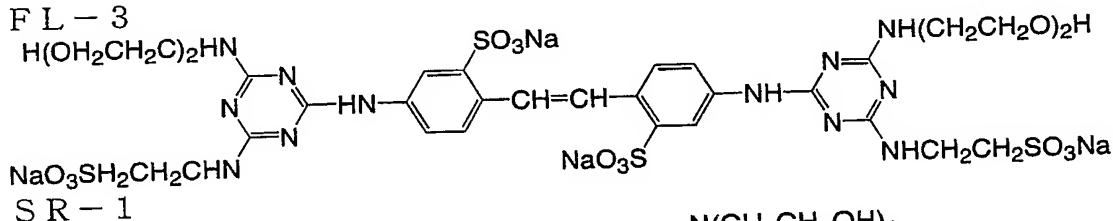
【化54】



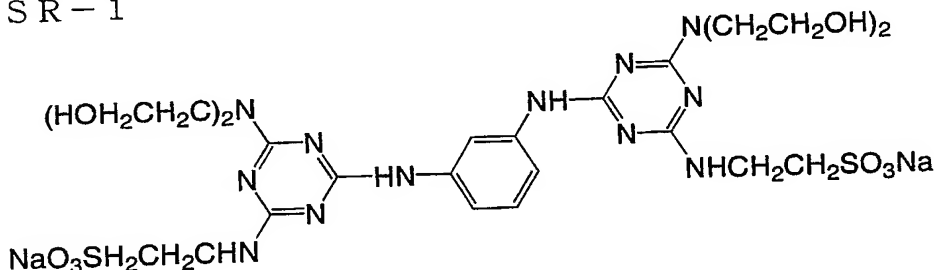
FL-2



FL-3



SR-1



【0270】

各試料に以下の露光装置で上記処理でグレイを与える階調露光を与え、露光を終了して5秒後から上記処理で発色現象処理を行った。レーザー光源としては、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG、商品名）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80μmで、走査ピッチは42.3μm（600dpi）であり、1画素あたりの平均露光時間は、1.7×10⁻⁷秒であった。半導体レーザーは温度による光量変化を抑えるために、ペルチェ素子を用いて温度を一定にした。

【0271】

本実施例において用いたデジタルプリンタプロセッサ（図1）を説明する。プリンタプロセッサ2は、プリンタ部3とプロセッサ部4とから構成される。プリンタ部3は、マガジン5、カット6、裏印字部7、露光部8、振り分け部9から構成される。マガジン5にセットされた帯状の感光材料10は、プリントサイズに応じてカット6により切断され、カットシート状の感光材料10aとなる。この感光材料10aは、図1に2点鎖線で示す搬送経路15に沿って、露光部8に向けて搬送され、その途中で裏印字部7によ

てコマ番号や補正データなどの印字が行われる。そして、露光部 8 で画像データに基づいた画像が感光材料 10 a の受光面に露光記録される。その後、露光済の感光材料 10 a は、振り分け部 9 により、プリントサイズ、プリント数量に応じて、単列または複数列に振り分けられ、プロセサ部 4 に搬送されるが本実施例では単列に振り分けた。

【0272】

プロセサ部 4 は、現像処理部 11、スクイズ部 12、乾燥部 13、及びソータ部 14 から構成される。現像処理部 11 は、感光材料 10 a の搬送方向上流側（図中左側）から順に、現像槽 16、漂白定着槽 17、第 1～第 4 リンス槽 18～21 が設けられている。現像槽 16 には現像液が、漂白定着槽 17 には漂白定着液が、また第 1～第 4 リンス槽 18～21 には水洗液（リンス液）が所定量貯留されている。現像槽 16 および漂白定着槽 17 の内部には、感光材料 10 a を槽内で略 U 字形状に搬送する複数の搬送ローラからなる搬送ラック 22 が設けられている。リンス槽 18～21 内には、感光材料 10 a を槽内で略 U 字形状に搬送する搬送ローラ対 23 が設けられている。感光材料 10 a は、搬送ラック 22 や搬送ローラ対 23 により各槽 16～21 内に送られ現像処理が行われる。

【0273】

リンス槽 18～21 では、隔壁に設けた液中スクイズ部 24 を介して感光材料 10 a が次の槽へ送られる。液中スクイズ部 24 は弾性変形する薄板からなるブレードを備えており、このブレードは感光材料 10 a の通過を許容すると共に、水洗液（リンス液）の流出を阻止する。現像処理された感光材料 10 a はスクイズ部 12 で付着した水滴が除去され、乾燥部 13 に送られる。

【0274】

尚、露光部 8 に送られるデジタルデータは、富士写真フイルム（株）社製 Di コントローラー（商品名）に連結し、フロンティア 330 同様に電子画像を露光部に伝えられるように設定した。

【0275】

作製した感光材料試料 001～103-4 のすべてについて、図 1 に示すプリントプロセッサ乃至はフロンティア 330 を用いて、キャリブレーション操作を 5 回行った後、ISO-5 規定の反射光学系をもつ X-rite 濃度計（ステータス A-R, G, B フィルター装備）で求めた R、G、B 濃度が各々 1.0 になるような均一グレーサンプルを 2 L サイズで 300 枚作成した。画像入力データはアドビ社製フォトショップ（商品名）を用いて作製し、その後 25℃55% でプロセッサごと 1 日放置した後に以下の試験を実施した。

【0276】

＜高湿保存時の経時ステインの評価＞

X-rite 濃度計（ステータス A-R, G, B フィルター装備）で求めた R、G、B 濃度が各々 1.0 になるような均一グレーサンプルを L サイズで連続して 6 時間出力し、その直後に、アドビ社製フォトショップ（商品名）8 ビット×3 を用いて L サイズの白地色パッチを 2 枚作成した。白地を作成するためのフォトショップ入力色度値は（（R, G, B）=（255, 255, 255））で行った。1 枚を 40℃の温水で 5 分追加洗浄しスクイズ後 50℃で乾燥した。未水洗の 1 枚と同時に水洗試料を 40℃70%の温湿度条件下に 30 日間保管し、湿熱条件で保管した際の R・G の濃度変化 $\Delta R \cdot \Delta G$ を X-rite でそれぞれ測定した。水洗有無による $\Delta R \cdot \Delta G$ の差分を更に計算し、 $d\Delta R \cdot d\Delta G$ とした。水洗有無による変化が大きいくほど、感光材料中の残存物によるステイン発生が大きく白地安定性が劣化し好ましくないことを示す。

尚、試料を変えて新規白地色パッチを作成する際には、処理液の状態を一定にするために 1 日放置した。

各試料は指定された線速度となるようにプリントの搬送速度を変化させた。線速度を速くすると処理枚数が増加する一方で、各プロセスの時間が短くなり、発色濃度の低下や白地の悪化を引き起こしやすくなる。

【0277】

<時間当たりのプリント枚数の評価>

経時ステインを評価した際に作成したLサイズプリント枚数をカウントし1時間当たりのLサイズプリント枚数を算出し単位時間プリント枚数とした。プリント枚数が多いほど優れる。

【0278】

<表面光沢性の評価>

更にプリント試料の光沢度を評価するために、フォトショップ色度値で黒色 ($(R, G, B) = (0, 0, 0)$) を入力して2Lサイズの黒パッチを作成し、東芝色評価用蛍光灯1000luxの光源下において、5段階の官能評価により表面光沢度を判定した。「5」が最も優れた黒色であり光沢性に優れ、「1」が白濁した光沢性の低い黒色を表す。

【0279】

<発色濃度の評価>

更に各々の試料は、プリントシステムが要求する最高発色濃度を満たしていることを確認するため、フォトショップ色度値でシアン純色 ($(R, G, B) = (0, 255, 255)$)、マゼンタ純色 ($(R, G, B) = (255, 0, 255)$)、イエロー純色 ($(R, G, B) = (255, 255, 0)$) の3cm×3cmの色パッチを別途作成し、プリント作成直後にX-riteで同一濃度になっていることを確認した。

【0280】

これら試験の評価結果を表2に示す。

【0281】

【表 2】

試料No.	変更の基になる試料No.	第五層シアンカブラー	第三層マゼンタカブラー	銀塗敷量 (g/m ²)	発色現象処理	処理線速 (mm/秒)	dΔR	dΔG	単位時間プリント枚数	表面光沢性	備考
001	—	C-1	Ma-7	0.53	A	27.9	0.029	0.018	900	4	比較例
001-1	001	"	"	"	A	19.9	0.011	0.015	650	5	"
001-2	001	"	"	"	B	45.0	0.039	0.021	1485	2	"
002	—	ExC-1, ExC-2, ExC-3	Ex-M	0.51	A	27.9	0.031	0.015	900	4	"
002-1	002	"	"	"	A	19.9	0.029	0.010	650	5	"
002-2	002	"	"	"	B	45.0	0.045	0.020	1485	2	"
101-1	101	IC-23, IC-24	Ma-48	0.53	A	"	0.039	0.020	"	2	"
101-2	"	"	"	0.49	A	"	0.040	0.019	"	2	"
101-3	"	"	"	0.53	B	"	0.011	0.010	"	4	"
101-4	"	"	"	0.49	B	"	0.008	0.006	"	4	"
101-5	"	"	Ma-1	0.42	B	"	0.006	0.003	"	5	"
101-6	"	"	Ma-47	"	B	"	0.007	0.004	"	4	"
101-7	"	"	Ma-25	"	B	"	0.005	0.003	"	4	"
101-8	"	IC-22	Ma-21	0.40	B	"	0.006	0.003	"	5	"
102	—	IC-6	Ma-48	0.42	B	"	0.004	0.005	"	5	"
102-1	102	"	Ma-25	"	B	"	0.004	0.003	"	4	"
102-2	"	IC-23	Ma-21	"	B	"	0.003	0.002	"	5	"
103	—	"	Ma-48	0.42	B	"	0.003	0.004	"	5	"
103-1	103	"	Ma-25	0.40	B	"	0.004	0.003	"	5	"
103-2	"	IC-22	Ma-21	"	B	"	0.004	0.002	"	4	"
103-3	"	IC-6	Ma-47	"	B	"	0.005	0.005	"	4	"
103-4	"	IC-29	Ma-49	0.53	B	"	0.007	0.004	"	4	"

本発明

【0282】

表2に示した結果から明らかなように、比較試料001及び001-2、002、002-1、002-2は、 $d\Delta R$ のステイン上昇が大きく、単位時間のプリント枚数を上げると表面光沢性を悪化させることが判った。更に比較試料001-1は $d\Delta R$ や表面光沢性に優れるものの、単位時間あたりのプリント枚数が低い問題がある。また、比較試料101-1、101-2は、単位時間あたりのプリント枚数を上げたうえで、第5層に一般式(IA)で表されるジアシルアミノ型フェノールカプラーを用いたが大幅な良化は認められず、表面光沢性も悪化したままであることがわかった。

【0283】

これに対し、発色現像処理プリンターをBに変更し、かつ第5層のシアンカプラーをジアシルアミノ型フェノールカプラーに置き換えて線速度を上げて高生産プリントを行った本発明(試料101-3~103-4)では、 $d\Delta R$ の大幅な良化と共に表面光沢性の良化も達成できることが分かった。また、 $d\Delta G$ についても同様に良化が達成できることが分かった。

特に、総塗設銀量を 0.50 g/m^2 以下に低減させた試料101-4~103-3では、試料101-3との比較より、 $d\Delta R$ 及び $d\Delta G$ についてさらに改善できることがわかった。

【実施例2】

【0284】

実施例1に対して、第一層の構成を以下のように変更した試料を作成し、同様の試験を行い、同様の結果が得られた。

【0285】

第一層(青感層)

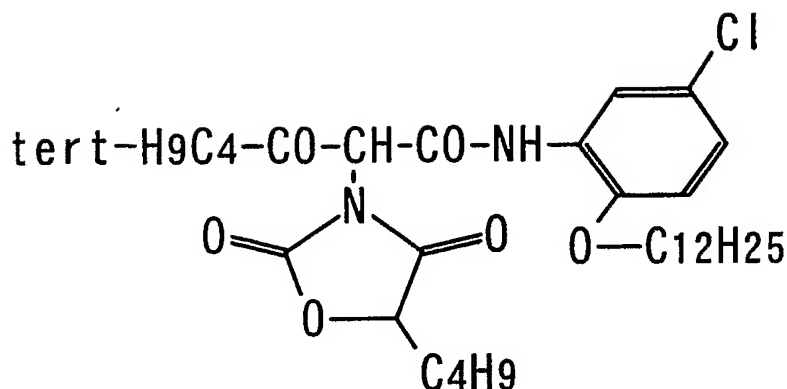
乳剤A(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤A-1と小サイズ乳剤A-2との3:7混合物(銀モル比)。) 乳化物平均粒子サイズ $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 。

	0.20
イエローカプラー(Y-2)	0.45
色像安定剤(ST-25)	0.05
色像安定剤(ST-26)	0.05
色像安定剤(ST-24)	0.10
2,5-ジ- <i>t</i> -オクチルハイドロキノン	0.005
p- <i>t</i> -オクチルフェノール	0.08
ポリ(<i>t</i> -ブチルアクリルアミド)	0.04
ジニルフタレート	0.05
ジブチルフタレート	0.15

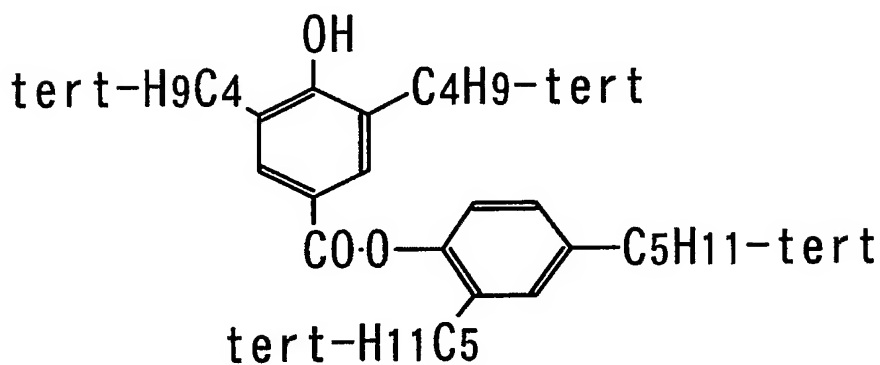
【0286】

【化 5 5】

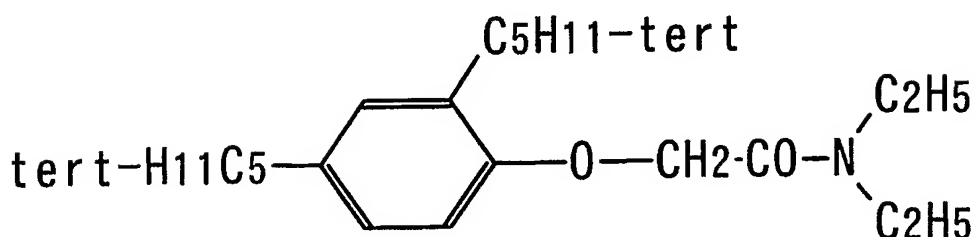
Y-2



ST-25



ST-26



【実施例 3】

【0287】

実施例 1 に対して、第一層の構成を以下のように変更した試料を作成し、同様の試験を行い、同様の結果が得られた。

【0288】

第一層（青色感光性乳剤層）

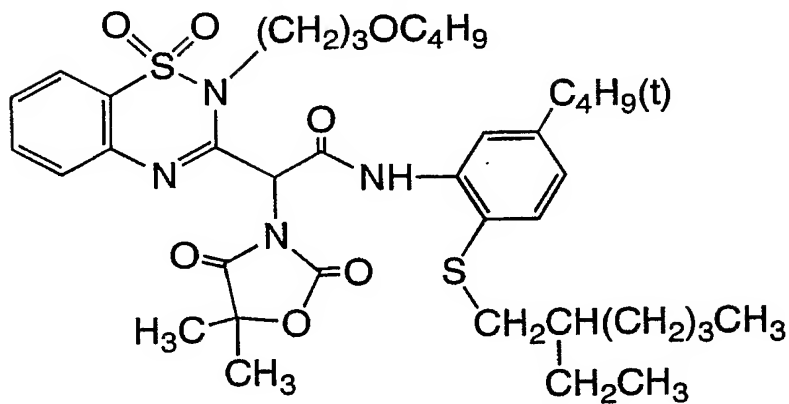
乳剤 A (金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A - 1 と小サイズ乳剤 A - 2 との 3 : 7 混合物 (銀モル比) 。) 乳化物平均粒子サイズ 0 . 1 5 μ m。

	0 . 1 6
ゼラチン	1 . 3 2
イエローカプラー (E X - Y)	0 . 3 4
色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 8
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 9)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 2 0)	0 . 1 5
色像安定剤 (C p d - 2 1)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 2 3)	0 . 1 5
添加剤 (E x C - 1)	0 . 0 0 1
色像安定剤 (U V - A)	0 . 0 1
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 2 3
溶媒 (S o l v - 6)	0 . 0 4
溶媒 (S o l v - 9)	0 . 2 3

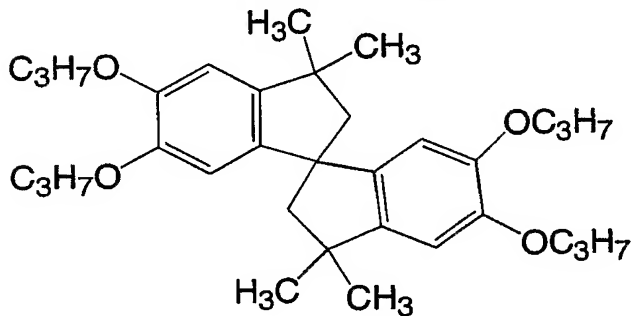
【 0 2 8 9 】

【化 56】

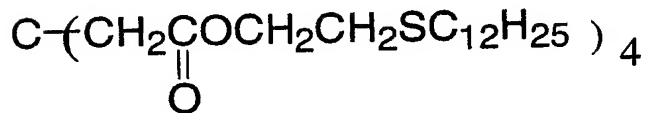
(E x - Y) イエローカプラー



(C p d - 8) 色像安定化剤



(C p d - 21)



(C p d - 23)

日本化薬株式会社製 (商品名)

KAYARAD DP CA-30

【図面の簡単な説明】

【0290】

【図1】本発明のプリンタプロセサを示す概略図である。

【符号の説明】

【0291】

- 3 プリンタ部
- 4 プロセサ部
- 10 帯状の感光材料
- 10a 感光材料
- 13 乾燥部
- 55 キー入力部
- 56 ディスプレイ
- 67 外部温湿度センサ

【書類名】要約書

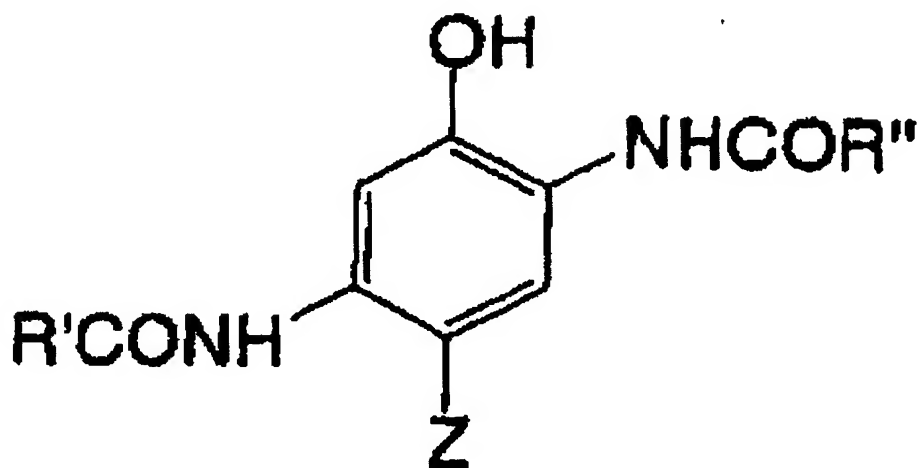
【要約】

【課題】シート形態で露光し、高速搬送しつつ低補充漂白定着条件で現像処理を行う（例えば搬送速度を40.0mm/秒以上、100mm/秒の線速度にて処理する）場合でも、白地の保管時のステイン発生や、プリントの光沢性悪化といった仕上がり画像の品質低下がない画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に、下記一般式（IA）で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対しシート状の裁断と、像様露光を行なった後、搬送ローラー対により搬送しつつ、カラー発色現像工程、漂白定着工程、およびリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、該現像処理の工程における搬送速度が42.0mm/秒以上100mm/秒以下であり、かつ該リンス工程における槽がシート状の該感光材料を液中水平方向に通過させるためのブレード状部材によって仕切られた多室構造からなる槽であるカラー画像形成方法及びハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式（IA）



R'およびR''は各々独立に置換基を表し、Zは水素原子、または芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱可能な基を表す。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 3 2 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社